



# Etudes thermochimiques à haute température par spectrométrie de masse : incidence des contributions d'évaporation de surface sur la représentativité de l'échantillonnage du faisceau moléculaire

C. Chatillon, M. Allibert, A. Pattoret

## ► To cite this version:

C. Chatillon, M. Allibert, A. Pattoret. Etudes thermochimiques à haute température par spectrométrie de masse : incidence des contributions d'évaporation de surface sur la représentativité de l'échantillonnage du faisceau moléculaire. [Rapport de recherche] LTPCM. 1975, 58 p. hal-01364057

**HAL Id: hal-01364057**

**<https://hal.science/hal-01364057>**

Submitted on 12 Sep 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

RP 134

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

(8)

# LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE ET PHYSICO-CHIMIE METALLURGIQUES

1701 1 fiche



29 AVR. 1975

30 AVR. 1975

145 1

FT

ETUDES THERMOCHIMIQUES A HAUTE TEMPERATURE PAR  
SPECTROMETRIE DE MASSE : INCIDENCE DES CONTRIBUTIONS  
D'EVAPORATION DE SURFACE SUR LA REPRESENTATIVITE DE  
L'ECHANTILLONNAGE DU FAISCEAU MOLECULAIRE.

par

C. CHATILLON, M. ALLIBERT, A. PATTORET.

REFERENCE: RAPPORT LTPCM-1975-TM-01

ENSEEG-B.P.44-38401 ST.MARTIN D'HERES-FRANCE

25 AVR. 1975

→ ETUDES THERMOCHIMIQUES A HAUTE TEMPERATURE PAR  
SPECTROMETRIE DE MASSE : INCIDENCE DES CONTRIBUTIONS  
D'EVAPORATION DE SURFACE SUR LA REPRESENTATIVITE DE  
L'ECHANTILLONNAGE DU FAISCEAU MOLECULAIRE.

par

C. CHATILLON\*, M. ALLIBERT\*, A. PATTORET\*\*



\* Laboratoire de thermodynamique et physico-chimie  
métallurgiques associé au C.N.R.S. (L.A. 29)  
- E.N.S.E.E.G. - Domaine Universitaire - B.P. 44  
38401 SAINT MARTIN D'HERES - France -

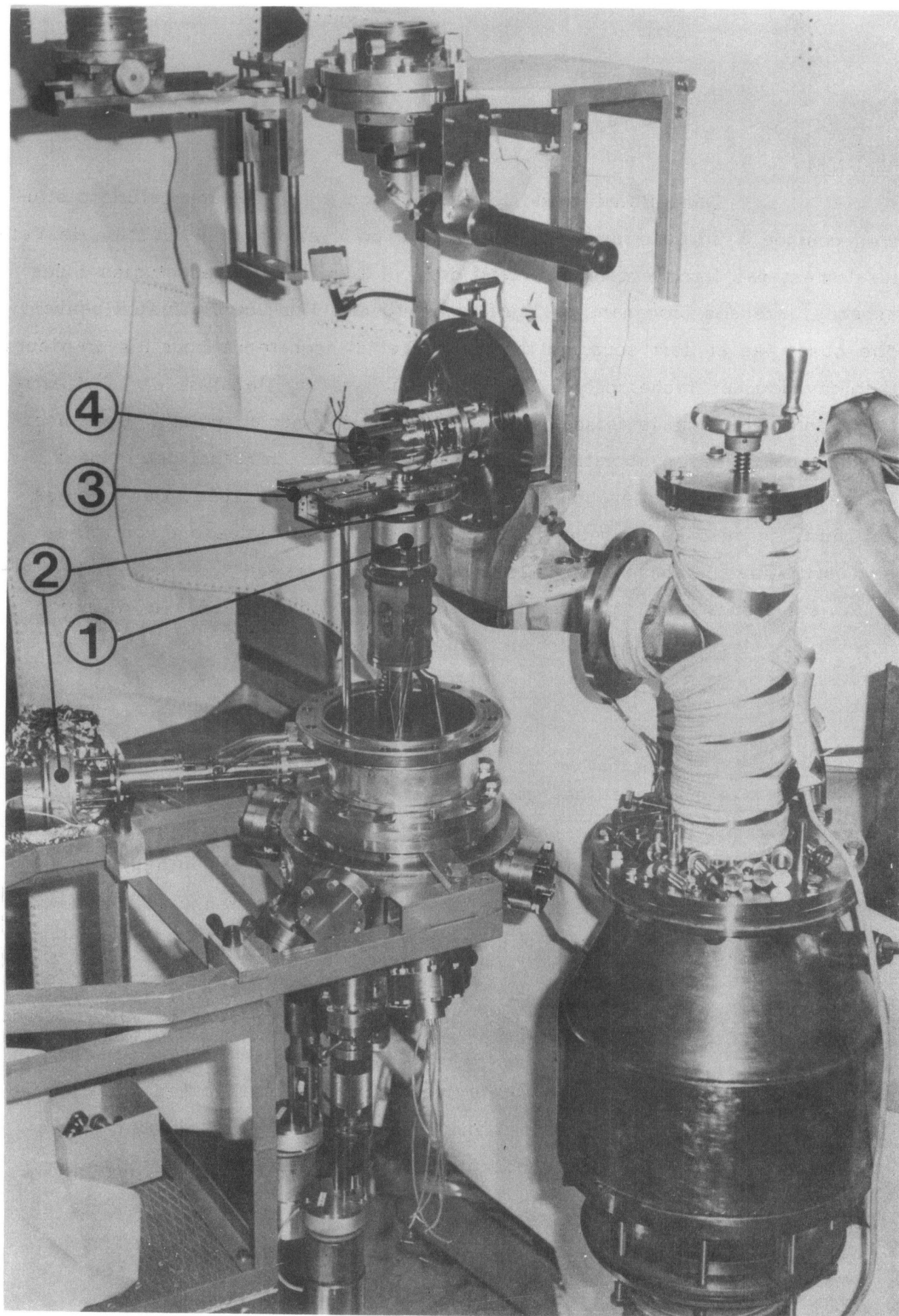
\*\* Commissariat à l'Energie Atomique - C.E.N. F.A.R. -  
Dec-Pu, SEAMA - B.P.6, 92260 FONTENAY-aux-ROSES -  
France -

## RESUME.-

Dans l'analyse de la vaporisation à partir d'une cellule d'effusion couplée à un spectromètre de masse, le prélèvement d'une fraction de l'effusât n'est pas forcément représentatif des équilibres chimiques étudiés : des espèces gazeuses provenant des surfaces entourant l'orifice d'effusion peuvent être observées et sont source d'incertitudes et d'incohérence pour les grandeurs thermodynamiques recherchées. Un dispositif, basé sur l'analyse de la répartition d'intensité dans le faisceau moléculaire, a été mis au point : les causes et l'importance des évaporations de "surface" ont pu être ainsi déterminées. L'estimation des flux d'évaporation de surface, a été effectuée. Des mesures comparatives avec l'analyseur et un four à cellules multiples ont confirmées ces estimations. Compte tenu de ces résultats un nouveau type de cellule d'effusion est proposé pour éliminer les évaporations consécutives à la diffusion superficielle le long des parois des cellules.

## SUMMARY.-

In Knudsen cell mass spectrometry studies, the sampling of the molecular beam may not be representative of the chemical equilibrium which is studied. Gaseous species coming from the surface around the effusion orifice have been observed and are a source of error and inconsistency in the thermochemical properties of the system under investigation. A device, based on the analysis of the intensity distribution in the molecular beam has been designed in order to determine the causes and the magnitude of the surface vaporisation. Estimation of the corresponding flux according to its causes have been made. Comparative measurements with the device and a multiple Knudsen cell have confirmed the results of the estimation. Thus, a new type of effusion cell is proposed in order to eliminate the evaporation due to surface diffusion on the walls and through the effusion orifice.



DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

- 1 : four à cellules multiples.
- 2 : analyseur du faisceau moléculaire.
- 3 : obturateurs.
- 4 : source d'ions.

## SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION.-</u>	1
Situation du problème et rappel des évaporations de "surface" déjà observées.	
<u>I - ECHANTILLONNAGE du FAISCEAU MOLECULAIRE.-</u>	1
1 - Principe de l'échantillonnage	4
2 - Origine des contributions parasites	4
<u>II - ANALYSE du FAISCEAU MOLECULAIRE.-</u>	5
1 - Description de l'appareillage	5
2 - Méthode d'analyse	9
<u>III - ESTIMATION de l'EMISSIVITE de SURFACE.-</u>	14
1 - Grimpage du produit analysé	14
2 - Diffusion ou pénétration intergranulaire	15
3 - Diffusion de surface ou migration	17
4 - Adsorption et désorption d'une fraction du faisceau moléculaire	17
5 - Réévaporation à partir des écrans de rayonnement	19
<u>IV - EXPLOITATION de l'ANALYSEUR et RESULTATS EXPERIMENTAUX.-</u>	23
1 - Calcul des contributions des évaporations de surface à la mesure de l'intensité ionique	24
a) Evaporations à émissivité de surface constante	24
b) Evaporations de surface à émissivité variable	24
2 - Observations de contributions parasites	28
a) Réévaporations à partir des écrans	28

b) Adsorption et désorption sur des enveloppes avec dégagement tronconique autour de l'orifice d'effusion	31
c) Grimpage	35
d) Diffusion de surface	35
 <u>V - PERSPECTIVES pour des MESURES plus PRECISES.-</u>	39
<p>Nécessité permanente d'un dispositif de détection des évapora- tions de surface. Utilisation et limite de l'analyseur du faisceau moléculaire. Intérêt des cellules "antimigration"</p>	
 <u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.-</u>	46
 <u>ANNEXE I.-</u>	49
<p>Méthode de calcul de la réponse du spectromètre en fonction du déplacement de l'analyseur</p>	
 <u>ANNEXE II.-</u>	52
<p>Diffusion dans les parois autour de l'orifice d'effusion</p>	
 <u>ANNEXE III.-</u>	55
<p>Calcul de l'émissivité des surfaces pour les évaporations à partir des enveloppes des cellules et des écrans de rayonne- ment.</p>	

Si de par son principe, la spectrométrie de masse sur cellule d'effusion est très bien adaptée aux études thermochimiques des phases gazeuses complexes<sup>(1) à (5)</sup>, notamment parce qu'elle peut fournir au moins autant d'informations que d'espèces gazeuses observées, certaines difficultés subsistent pour obtenir des mesures précises<sup>(6)(7)</sup>. La précision et la reproductibilité des mesures dépendent pour une large part de la qualité du réacteur thermochimique, et de l'échantillonnage du faisceau moléculaire. Ce dernier doit, en effet, être représentatif des équilibres chimiques réalisés dans les cellules d'effusion et donc permettre de distinguer les molécules gazeuses provenant directement de l'intérieur de la cellule et celles issues des surfaces entourant l'orifice d'effusion. Des observations qualitatives<sup>(1)(8)</sup> ou quantitatives<sup>(9)(11)(12)</sup>, et des dispositifs de mesures<sup>(10) et (13)</sup> ont permis de mettre en évidence des contributions d'évaporation de surface non négligeables, par exemple de l'ordre de 8 % pour le système Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(9)</sup> et de 10 % à 30 % pour le système Zr-C<sup>(11)(12)</sup>.

Le présent article traite de cet échantillonnage. Un analyseur du faisceau moléculaire, conçu en fonction de premières observations<sup>(13)</sup>, nous a permis de mesurer l'importance des "évaporations de surface" et d'en déterminer leur origine. Nous avons ensuite réalisé des cellules d'effusion permettant de réduire ou même d'éliminer ces contributions parasites.

## I - ECHANTILLONNAGE du FAISCEAU MOLECULAIRE.-

L'adjonction d'un réacteur thermochimique -dans le cas présent un four comportant une cellule d'effusion- à un spectromètre de masse impose des contraintes techniques, notamment pour conserver un fonctionnement normal et stable de la source d'ions. L'expérimentateur est généralement tenu de séparer les compartiments four et source d'ions pour :

- maintenir un vide convenable dans le compartiment source



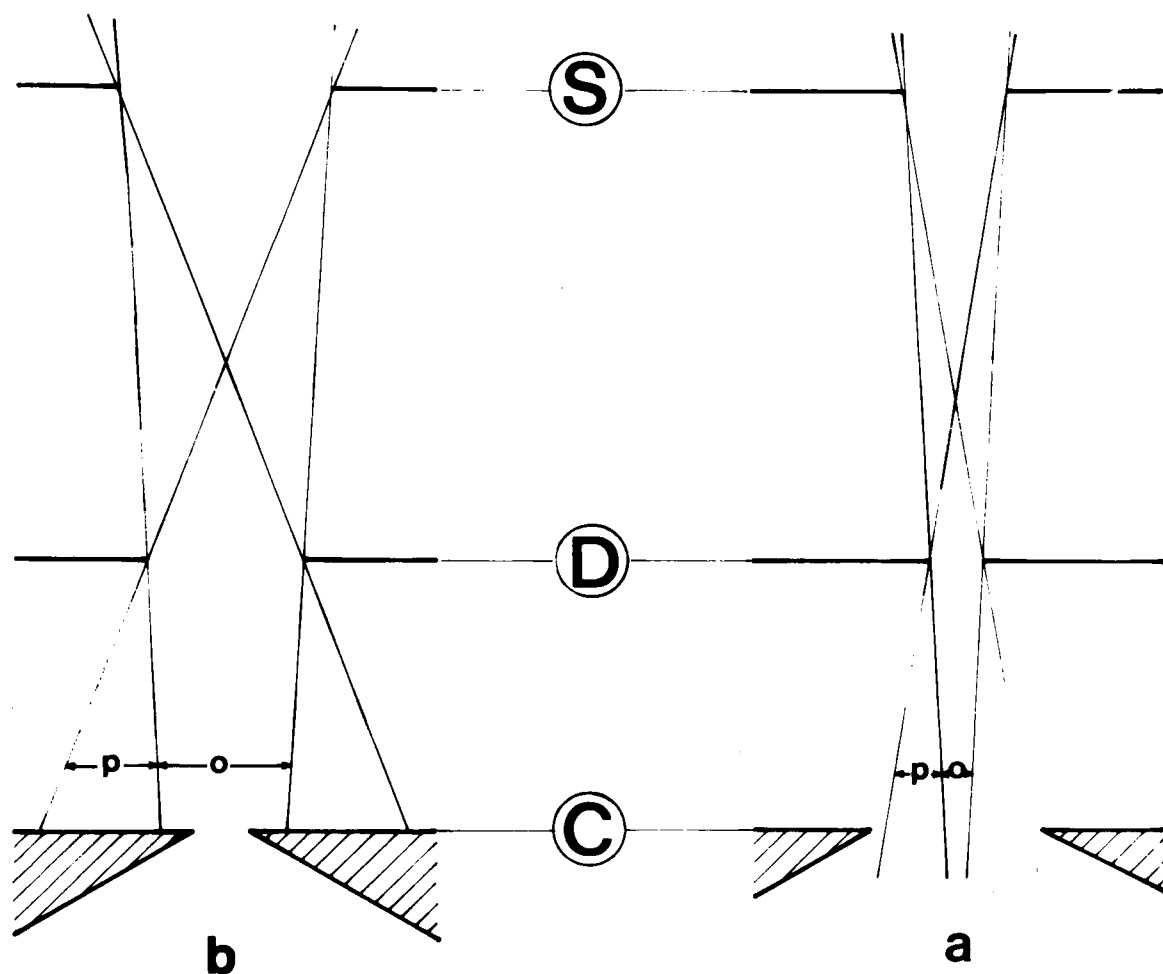


fig. 1 : Collimation du jet moléculaire :

- S diaphragme de source
- D diaphragme de champ
- C cellule d'effusion

La probabilité pour une molécule, issue de la surface de la cellule dans la zone d'ombre (0), d'atteindre le détecteur est maximale. Elle passe de cette valeur à zéro d'un bout à l'autre de la zone de pénombre (p).

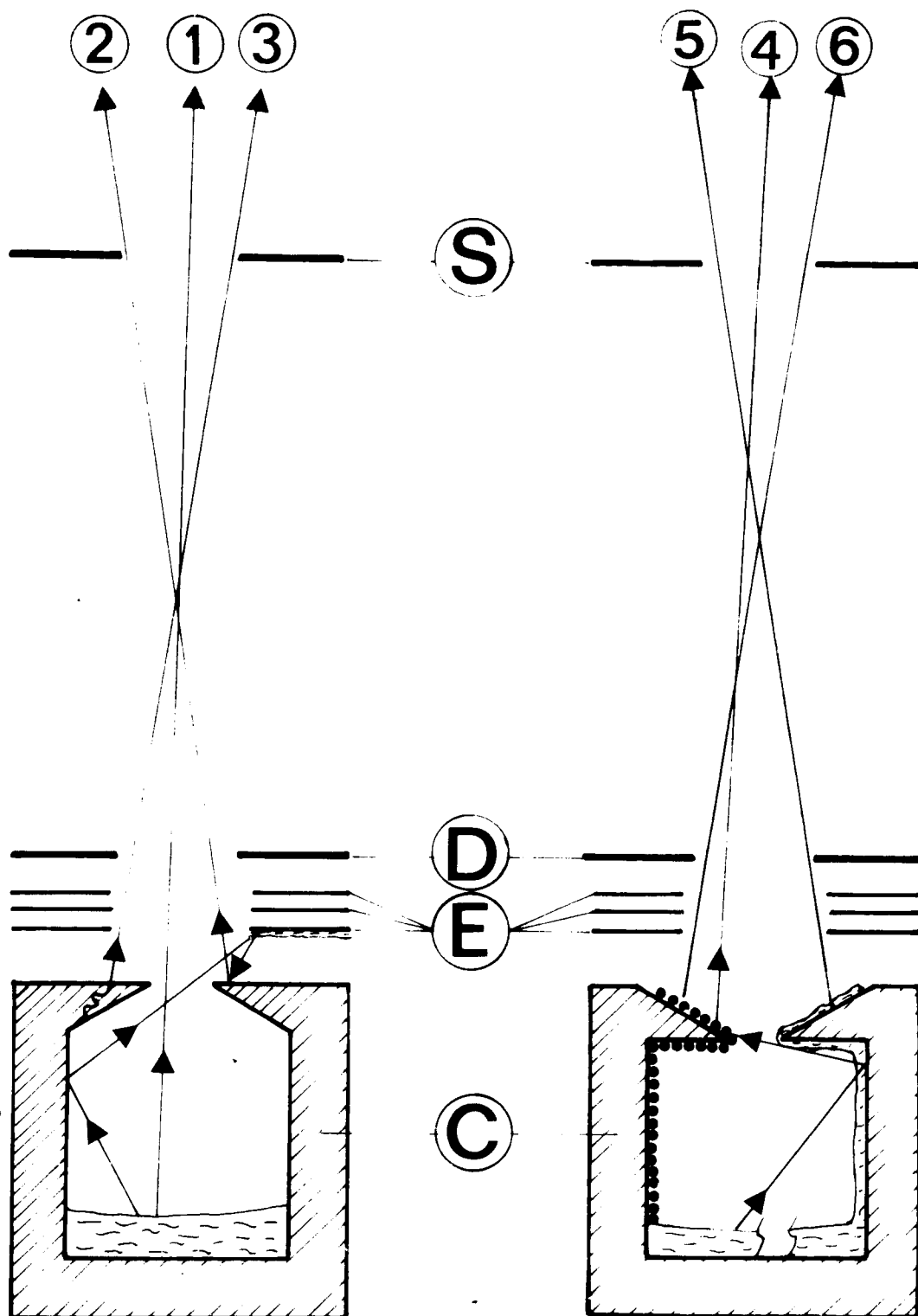


fig. 2 : Origine des molécules ionisées :

- 1- Trajectoire directe. Les espèces observées sont représentatives des équilibres étudiés.
- 2- Evaporations à partir des zones chaudes du four (1er écran) des dépôts provenant des effusats.
- 3- Pénétration intergranulaire ou diffusion des éléments à travers les parois de la cellule ou de son creuset.
- 4- Adsorption et désorption d'une partie du faisceau moléculaire.
- 5- Grimpage du liquide étudié le long des parois de la cellule ou de son creuset.
- 6- Diffusion superficielle des composants de la phase étudiée.

- ne pas collecter dans la source des espèces gazeuses neutres ou ionisées ne provenant pas directement de l'orifice d'effusion

La distance entre l'orifice d'effusion et la zone d'ionisation doit être cependant réduite au minimum pour conserver une bonne sensibilité de détection et limiter dans le faisceau moléculaire les chocs entre espèces ne possédant pas la même vitesse.

En plus de ces contraintes, le principe et les dimensions des sources employées imposent que l'ionisation ne porte que sur une très faible fraction de l'effusât.

#### 1 - Principe de l'échantillonnage :

La collimation du faisceau moléculaire par les éléments disposés dans l'espace compris entre l'orifice d'effusion et la zone d'ionisation est entièrement définie par deux diaphragmes. Ceux-ci limitent, dans le plan de l'orifice d'effusion la surface observable par le détecteur spectrométrique. Deux cas se présentent alors :

- si cette surface est plus petite que l'orifice d'effusion seules les molécules traversant celui-ci sont détectées par la source (Fig. 1a).

- si l'orifice d'effusion se situe à l'intérieur de la région observée, la source d'ions peut aussi détecter les molécules provenant des surfaces qui environnent celui-ci (Fig. 1b).

Le premier cas présentant des difficultés de réalisation (alignement, dimensions d'orifices etc...) la solution généralement adoptée correspond au second.

#### 2 - Origine des contributions parasites :

Les trajets pouvant être effectués par les molécules avant d'atteindre la zone d'ionisation sont repérés sur la figure 2. Seul celui référencé (1) est représentatif des équilibres thermochimiques que l'on veut étudier.

Les évaporations de "surface" des molécules du système étudié, peuvent provenir au moins de cinq processus schématisés sur la même figure.

Si la distribution en intensité de chacune des espèces observées dans le faisceau moléculaire est connue, ces contributions parasites peuvent être mises en évidence et leur importance relative calculée. Une analyse différentielle permet d'obtenir ce résultat.

## II - ANALYSE du FAISCEAU MOLECULAIRE.-

### 1 - Description de l'appareillage :

Le dispositif d'échantillonnage du faisceau moléculaire est représenté sur la figure 3. Les dispositifs d'obturation et d'analyse sont logés dans une cavité à l'intérieur d'un piège froid. La forme et les dimensions des différents éléments sont tels que les déplacements des obturateurs et de l'analyseur ne modifient sensiblement pas l'écoulement des gaz résiduels et ne concernent donc que le faisceau moléculaire échantillonné. Une différence de pression entre les compartiments "source" et "four" n'affecte donc pas la mesure lorsque par la résolution des masses une distinction complète des gaz permanents est insuffisante ou impossible. Par contre chaque obturateur en position "fermée" occulte entièrement la surface observée par le détecteur.

L'analyseur du faisceau moléculaire est constitué par des lames calibrées de largeurs différentes (Figure 4) disposées deux à deux à angle droit, l'ensemble défile à vitesse constante et réglable dans un plan perpendiculaire au faisceau moléculaire et occulte partiellement la fraction du faisceau échantillonné par les diaphragmes. Il est actionné de l'extérieur grâce à un verin commandé par un moteur asservi permettant d'assurer la séquence de mesures suivantes :

- premier balayage lent de l'analyseur
- retour rapide
- fermeture automatique de l'obturateur
- second balayage lent de l'analyseur
- retour rapide
- ouverture de l'obturateur

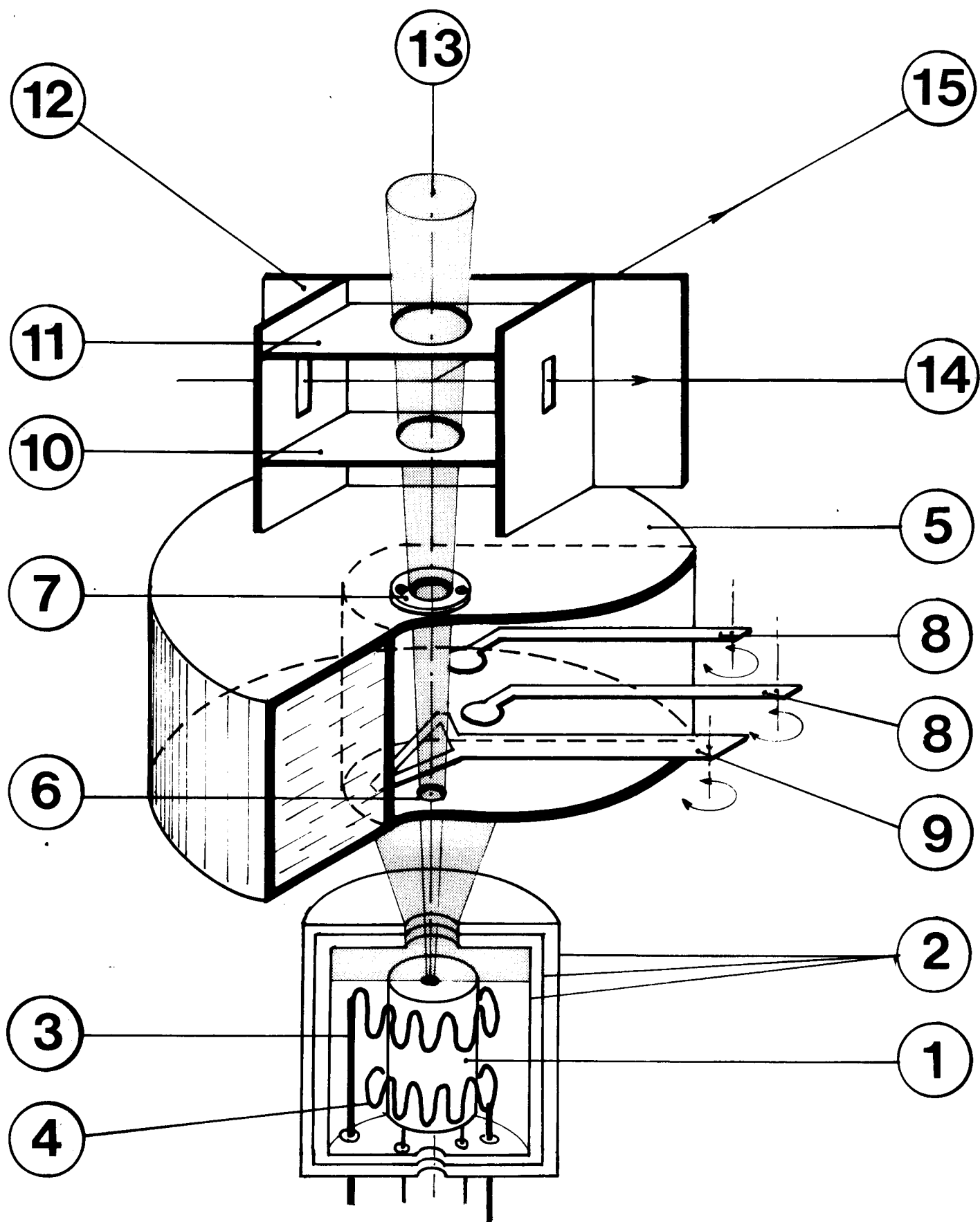


fig. 3

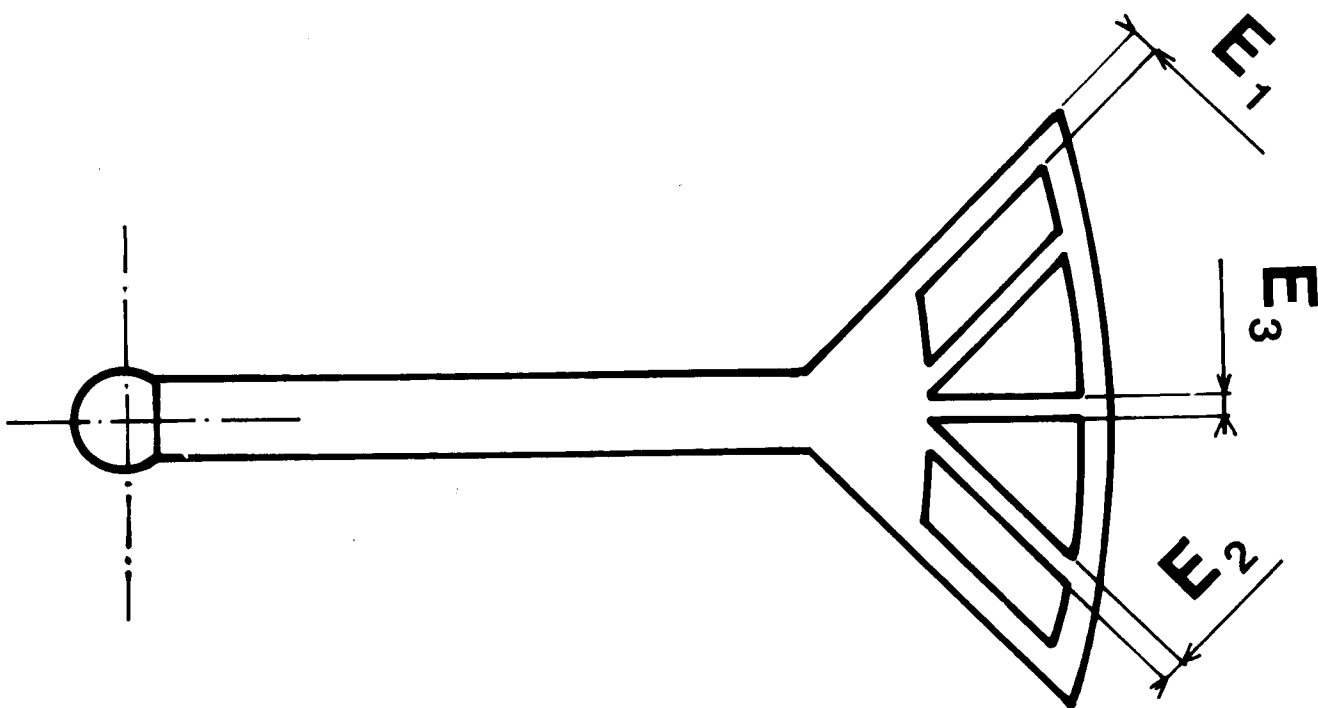


fig. 4 : Analyseur de faisceau moléculaire : secteur rotatif comportant les lames d'analyse

fig. 3 : Dispositif d'échantillonnage du faisceau moléculaire :

- 1- Cellule d'effusion
- 2- Ecrans (Ta, W)
- 3- Supports de résistor (Ta)
- 4- Résistors (W)
- 5- Piège refroidi à l'eau
- 6- Diaphragme inférieur ou diaphragme de champ
- 7- Diaphragme supérieur
- 8- Obturateurs du faisceau moléculaire
- 9- Analyseur du faisceau moléculaire
- 10- Diaphragme d'entrée du détecteur
- 11- Diaphragme de sortie
- 12- Boîte d'ionisation
- 13- Faisceau moléculaire échantillonné
- 14- Faisceau d'électrons ionisants
- 15- Faisceau des ions extraits

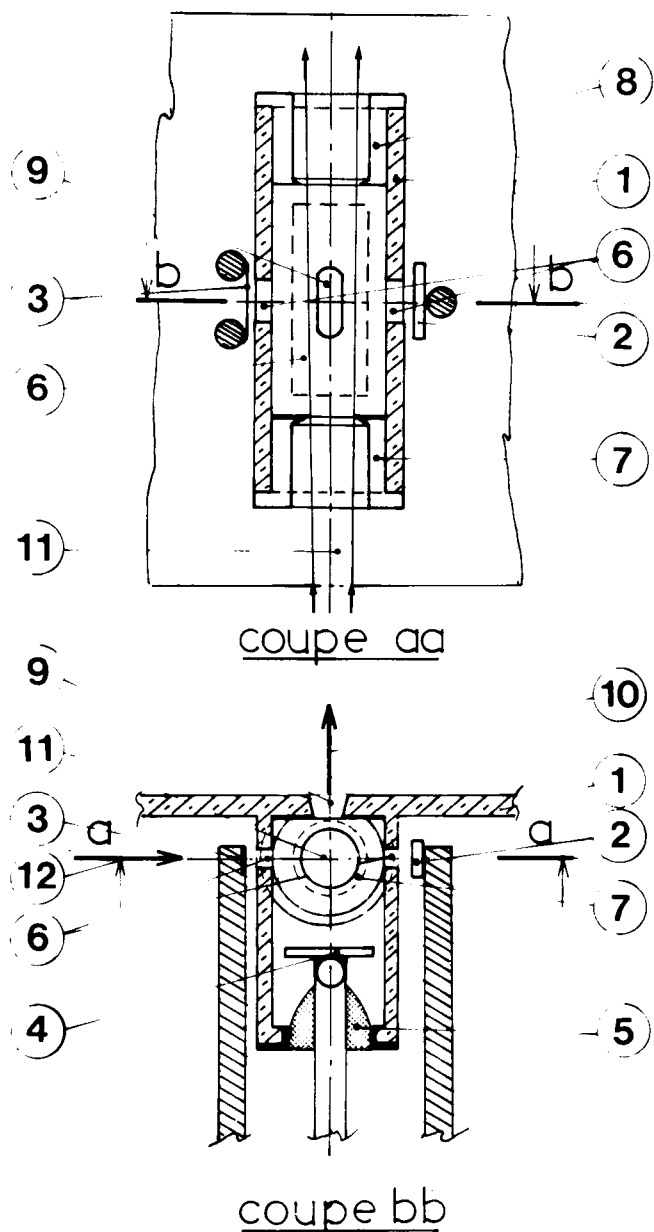


fig. 5 : Détecteur

aa : coupe dans le plan faisceau moléculaire-électrons ionisants

bb : coupe dans le plan électrons ionisants-ions extraits

- 1- Boîte d'ionisation et première électrode
- 2- Trappe
- 3- Filament émetteur
- 4- Repousseur d'ions
- 5- Céramique d'isolement
- 6- Fenêtres d'entrée et de sortie des électrons
- 7- Diaphragme d'entrée du détecteur
- 8- Diaphragme de sortie du détecteur
- 9- Fente d'extraction des ions
- 10- Faisceau d'ions
- 11- Faisceau moléculaire
- 12- Faisceau d'électron.

Le balayage avec obturateur fermé sert à définir le niveau "intensité nulle" pour l'espèce analysée, éventuellement il permet de mettre en évidence soit une occultation incomplète de l'obturateur, soit une évaporation à partir de ce dernier. (Mesures sur des espèces très volatiles<sup>(14)</sup>). Un second obturateur superposé au premier, permet de remédier à ces inconvénients. Deux diaphragmes disposés de part et d'autre du repousseur d'ions assurent une bonne définition du "volume utile d'ionisation" (Fig. 5) nécessaire à l'exploitation des mesures présentées ci-après.

L'alignement de l'orifice d'effusion sur l'ensemble collimateur ainsi que le réglage approprié de la source d'ions ont été décrits par ailleurs<sup>(15)</sup>. Il en est de même du spectromètre de masse utilisé<sup>(16)</sup>.

## 2 - Méthode d'analyse :

Le déplacement de l'analyseur provoque une occultation partielle de la surface observée par le détecteur. La réponse du spectromètre en fonction du déplacement doit permettre le calcul de la correction éventuelle à apporter à la mesure de l'intensité ionique.

Considérons un élément de surface  $dS(M)$  de la plage observée ; il voit chaque élément de surface  $dS(M_1)$  de la fenêtre d'entrée du détecteur au travers de l'ensemble des diaphragmes de collimation. La probabilité élémentaire  $d^2P$  de transmission pour le couple de points  $M, M_1$  (Fig. 6) dépend des coordonnées des points  $M(r, \theta)$  et  $M_1(r_1, \theta_1)$  et des caractéristiques géométriques de la collimation ( $D_1, D_2, H_1, H_2, H_R, E$ ). L'efficacité de détection de la source pour le couple de points  $(M, M_1)$  peut s'exprimer par la relation :

$$d^2 I_i^+ (M, M_1) = E_{S(M)}^i \cdot d^2 P_{MM_1} \cdot \eta_{M_1}$$

dans laquelle  $E_{S(M)}^i$  est l'émissivité de la surface  $dS_M$  par rapport à celle de l'orifice d'effusion, pour l'espèce  $i$ , et  $\eta_{M_1}$  le rendement de la source pour l'ionisation d'une molécule en  $M_1$  et l'extraction de l'ion ainsi formé. La réponse globale du spectromètre est obtenue après double intégration, graphique



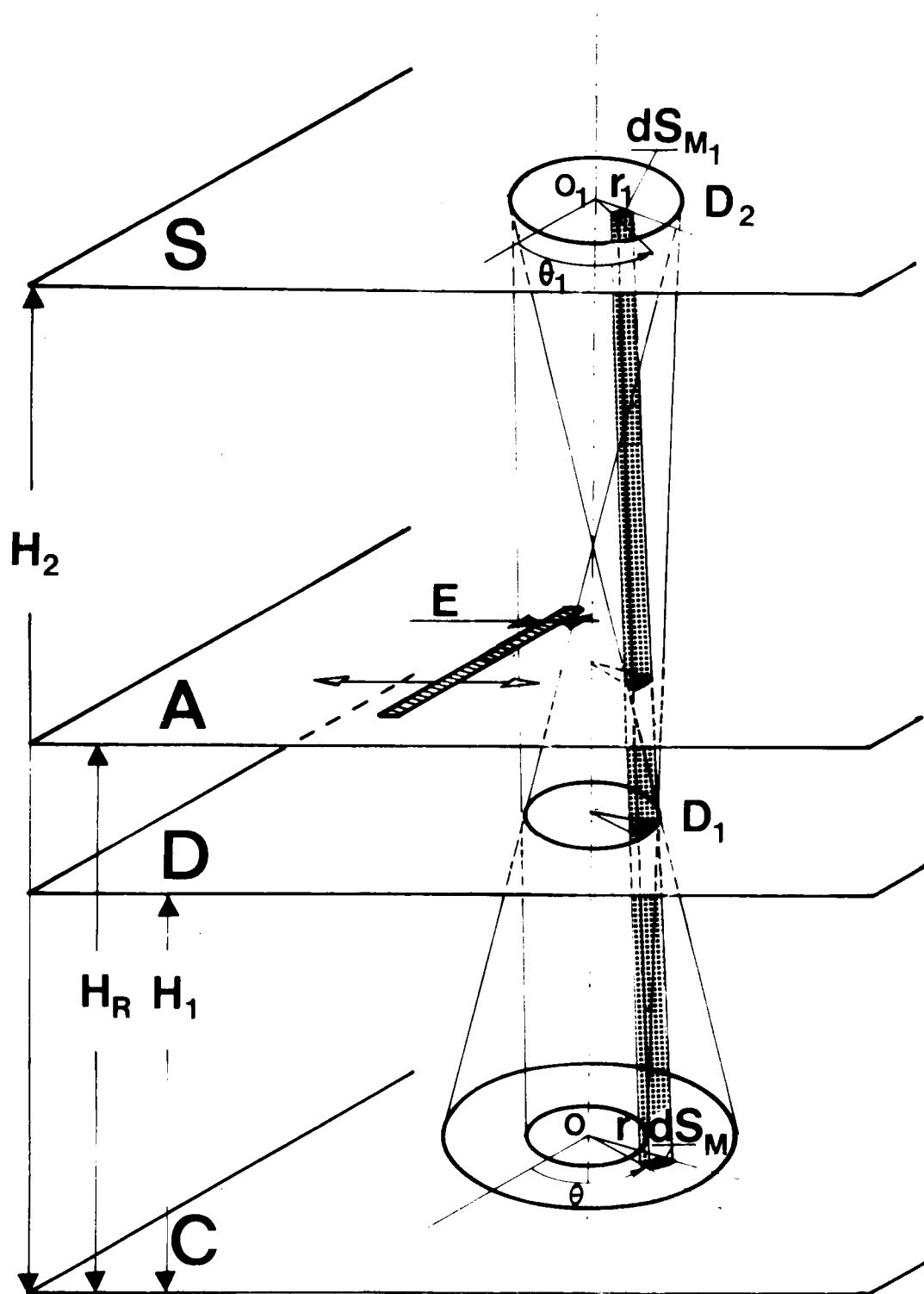


fig. 6 : Paramètres et coordonnées nécessaires au calcul de la transmission de la collimation :

- C : Plan de l'orifice d'effusion de rayon  $R_{\text{eff}}$ .
- $D_1$  : Diamètre du diaphragme de champ
- $D_2$  : Diamètre du diaphragme d'entrée du détecteur
- A : Plan où se déplace l'analyseur
- E : Largeur de la lame d'analyse.

ou numérique, sur toute la surface observée et sur celle de la fenêtre d'entrée du détecteur.

Un calcul analogue est effectué en déplaçant pas à pas l'analyseur. La comparaison entre les réponses théoriques et expérimentales permet de connaître l'importance des contributions d'évaporation de surface (Fig. 7).

Si la probabilité de transmission de la collimation est calculable avec exactitude, il n'en est pas de même pour les deux autres facteurs :

- le rendement ponctuel de la source, qui est la plupart du temps inconnu, est susceptible d'évoluer d'un essai à l'autre,

- l'émissivité de la surface peut prendre des valeurs différentes à chaque essai.

Les conditions expérimentales réalisées ici permettent de simplifier l'exploitation du dispositif analyseur. En effet :

- la symétrie de révolution autour de l'axe du spectromètre est respectée. La disposition des lames d'analyse suivant deux directions perpendiculaires permet de vérifier que l'émissivité conserve cette symétrie

- certaines formes de cellules et d'écrans conduisent à une émissivité constante comme nous le verrons plus loin

- le rendement ponctuel du détecteur peut être admis comme étant pratiquement constant lorsque sa fenêtre d'entrée est petite.

Dans ces cas simplifiés, l'évaluation des contributions d'évaporation de surface est possible à partir de points particuliers tels que le minimum de l'intensité ionique  $I_m^+$  lorsque la lame de l'analyseur est sur l'axe du faisceau moléculaire (bases du calcul en Annexe I). Dans les autres

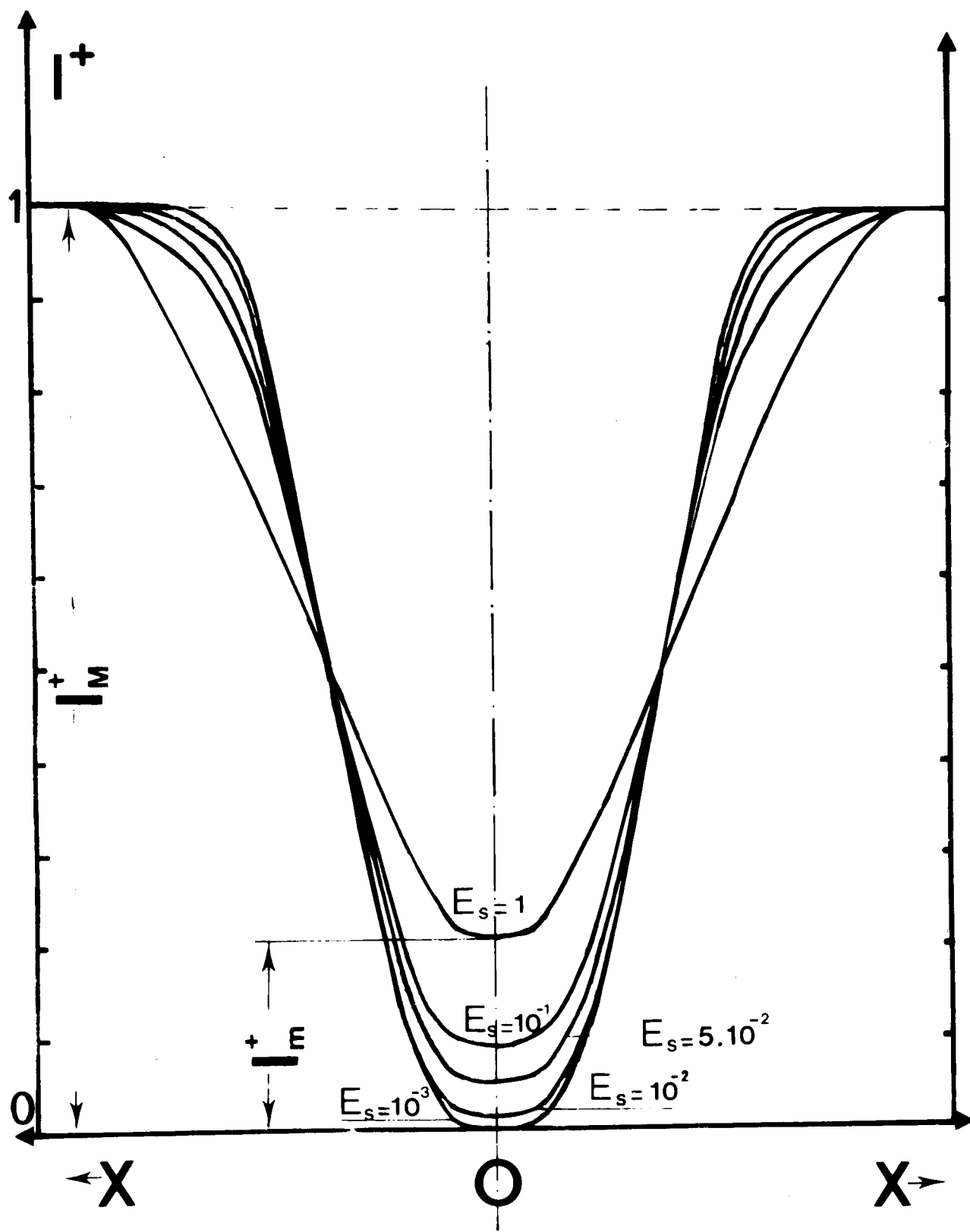


fig. 7 a

fig. 7 : a- Réponse théorique du détecteur en fonction du déplacement de la lame d'analyse.  
b- Courbe expérimentale (Essai Al-C<sub>v</sub>-01).

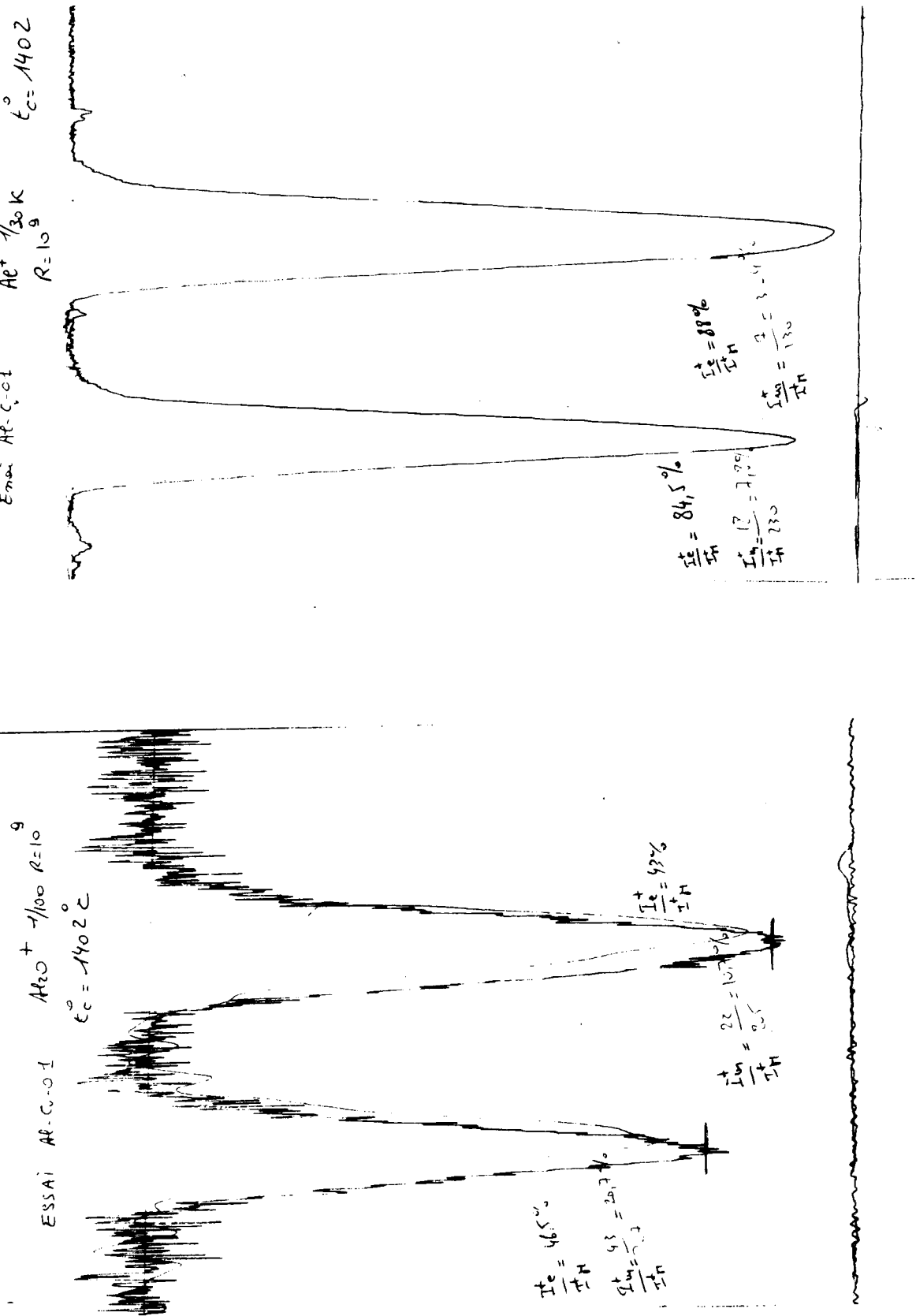


fig. 7 b

cas il faut, soit partant d'hypothèses sur  $E_S$  et  $\eta_M$ , rechercher une courbe théorique correspondant à celle observée, soit multiplier le nombre des lames d'analyse de dimensions différentes.

### III - ESTIMATION de l'EMISSIVITE de SURFACE.-

La valeur de l'émissivité ainsi que ses variations entre deux points de la surface évaporante sont difficilement calculables avec précision compte tenu du nombre de paramètres dont elle dépend :

- le régime de température du four
- la nature et l'état physique des creusets et des couvercles comportant les orifices d'effusion
- la géométrie et la nature de l'enveloppe de la cellule d'effusion et des écrans
- les mécanismes d'évaporation hors équilibre et la nature des espèces gazeuses observées
- les pressions d'effusion et la distribution angulaire du faisceau moléculaire
- l'influence des dépôts provenant des effusats condensés jusqu'à l'instant de la mesure proprement dite.

Pour chaque processus envisageable nous essayons ci-dessous d'estimer l'ordre de grandeur de l'émissivité de "surface" ainsi que ses variations.

#### 1 - Grimpage du produit analysé :

Ce cas se produit lorsque l'échantillon liquide est susceptible de mouiller le matériau constituant la cellule. La surface environnant l'orifice d'effusion est le siège d'une évaporation libre, hors équilibre. La densité du flux est caractérisé par le coefficient d'évaporation  $\alpha$  ( $\alpha \leq 1$ ) :

$$E_S = \alpha E_e \cdot \frac{a_S}{a_C}$$

relation dans laquelle  $E_e$  est l'émissivité de l'orifice d'effusion,  $a_C$  est l'ac-

tivité de l'espèce mesurée dans la cellule et  $a_S$  l'activité sur la surface observée. L'émissivité reste faible :

- si  $\alpha$  est petit, ce qui n'est généralement vrai que pour les espèces gazeuses moléculaires

- si le produit réagit avec les surfaces entourant l'orifice :

$$a_S \ll a_C.$$

En général le grimpage entraîne une augmentation considérable et rapide du flux échantillonné. Il peut parfois être détecté par d'autres voies que l'analyse du faisceau moléculaire :

- observation des variations d'intensité ionique lors d'une élévation de température du four

- calculs thermochimiques portant sur des équilibres gazeux connus<sup>(17)</sup>.

## 2 - Diffusion ou pénétration intergranulaire :

La diffusion d'un des éléments étudié au travers de la paroi de la cellule contribue à la perte de masse du produit analysé<sup>(18)</sup> et , pour un mélange, modifie sa composition et ses propriétés. Elle entraîne en même temps un apport de matière à la surface du couvercle. L'élévation de température favorise en général l'évaporation au détriment de cette diffusion ( $Q_D < \Delta H_{ev}$ ) ; la valeur de l'émissivité est alors fixé par le régime stationnaire établi entre les deux processus.

Le calcul, effectué à partir des lois de Fick pour l'état stationnaire, donne la valeur de l'émissivité pour quelques cas simples (Annexe II, Figure 8). Il en résulte que la diffusion en volume dans la paroi entourant l'orifice peut entretenir une émissivité de surface importante.

Un transfert de matière peut également résulter de pénétration intergranulaire<sup>(49)(50)</sup>, de microfissures ou de jonctions dans le cas de cellules

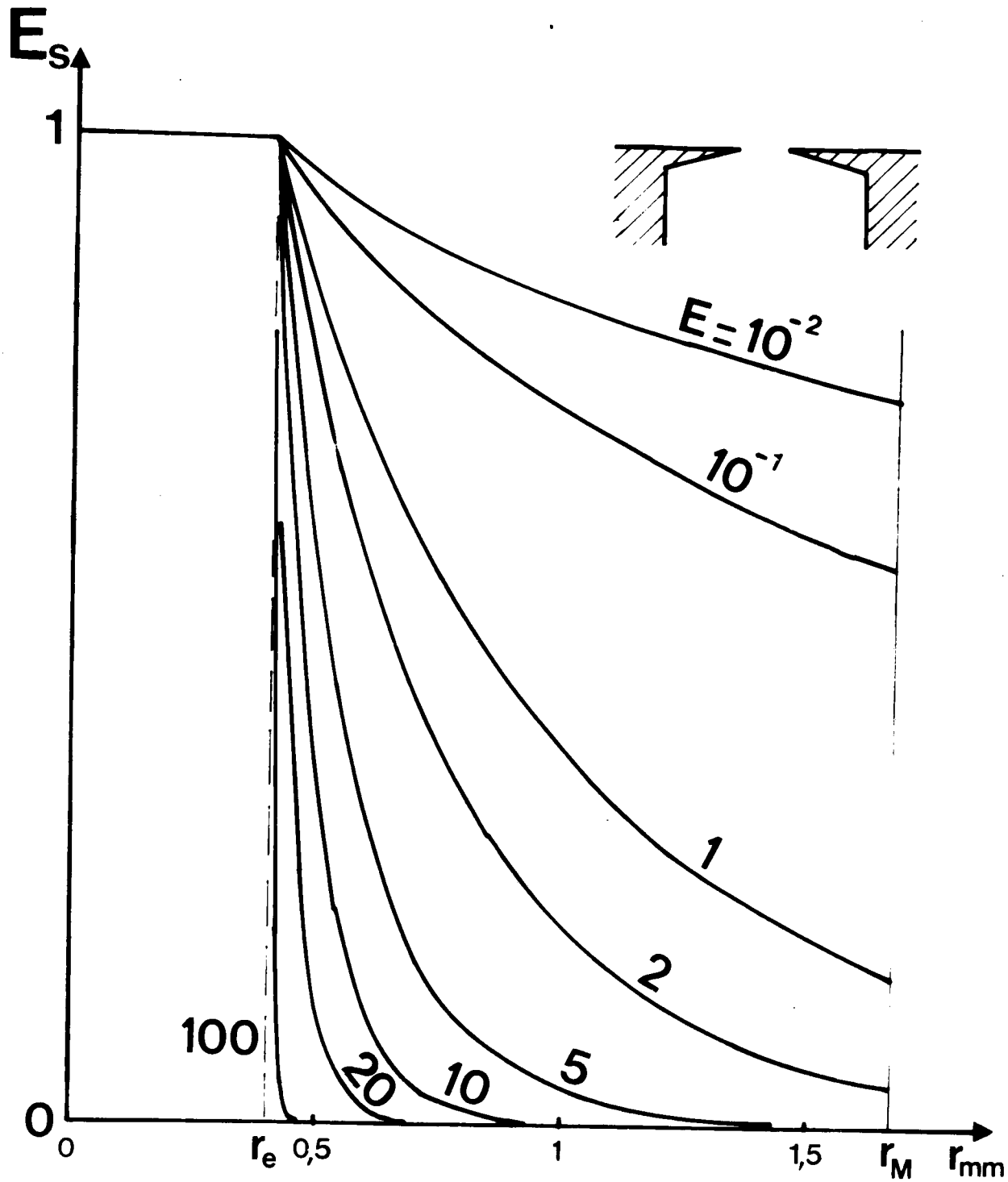


fig. 9 : Emissivité de la surface externe d'une cellule d'effusion en présence d'un phénomène de diffusion superficielle. Influence du paramètre  $E$  caractérisant les cinétiques d'évaporation et de diffusion superficielle :

$$E^2 = \frac{\nu}{D_S} \exp \left( - \frac{\Delta G_{\text{désorption}}}{kT} \right)$$

composites. L'émissivité variant largement d'un point à un autre ce cas ne peut être considéré pour une estimation ; l'évaluation de l'importance de ces phénomènes est du ressort des contrôles expérimentaux, mais peut aussi être détecté en cours de mesure par l'observation d'une évolution trop importante des intensités ioniques mesurées<sup>(17)(51)</sup>.

### 3 - Diffusion de surface ou migration :

La diffusion de surface le long des parois de la cellule et de l'orifice d'effusion peut contribuer à la perte de matière du système chimique étudié. Une évaluation de la contribution au flux d'effusion total a été faite théoriquement<sup>(18)(19)</sup> et appliquée à des mesures par perte de poids<sup>(20)</sup>.

Dans le cas de mesures spectrométriques, à partir d'un faisceau moléculaire collimaté, il faut tenir compte de la diminution de l'émissivité avec l'éloignement de l'orifice, due à la compétition entre migration et évaporation.

La forme des courbes d'émissivité (Fig. 9), régie par le rapport des fonctions de BESSEL  $\frac{K_0(E \cdot r)}{K_0(E \cdot R_{\text{eff}})}$ , dans lequel  $r$  est la distance à l'axe de l'orifice d'effusion et  $R_{\text{eff}}$  le rayon de l'orifice est représenté sur la figure 10. Le paramètre  $E$  caractérise la cinétique de compétition entre diffusion et évaporation.

### 4 - Adsorption et désorption d'une fraction du faisceau moléculaire :

Ce type de contribution aux évaporations de surface n'existe que pour des cellules où l'enveloppe extérieure impose l'effusion dans un angle solide inférieur à  $2\pi$  (Fig. 2, trajet 4). Il s'avère difficile de calculer avec précision les densités des flux réévaporés car la distribution angulaire des molécules effusantes présente des écarts fréquents avec la loi en cosinus<sup>(21)</sup> à <sup>(41)</sup>. Ces contributions peuvent être limitées par emploi d'un orifice réduisant la dispersion du faisceau moléculaire (canal)<sup>(42)</sup>, ou en imposant par construction un angle solide égal à  $2\pi$ . Une valeur maximale de l'émissivité de surface peut être calculée en faisant les hypothèses suivantes :



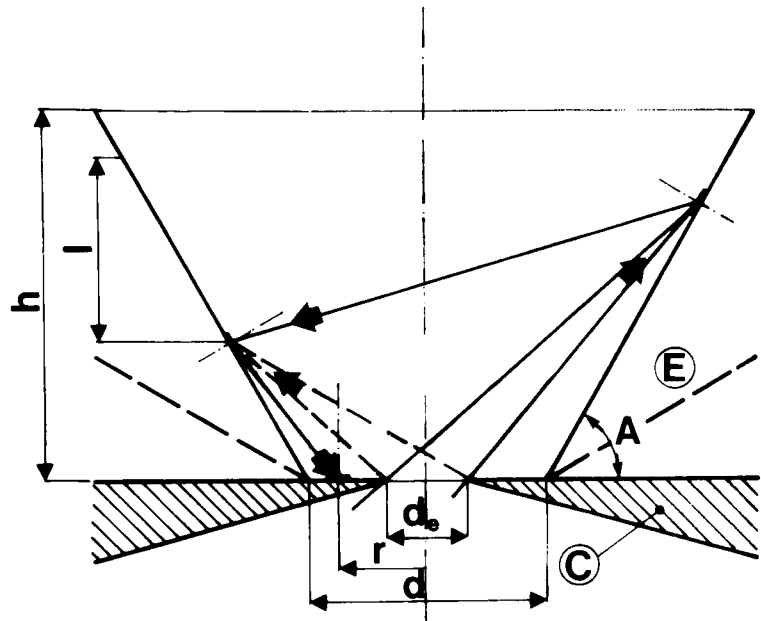


fig. 10a

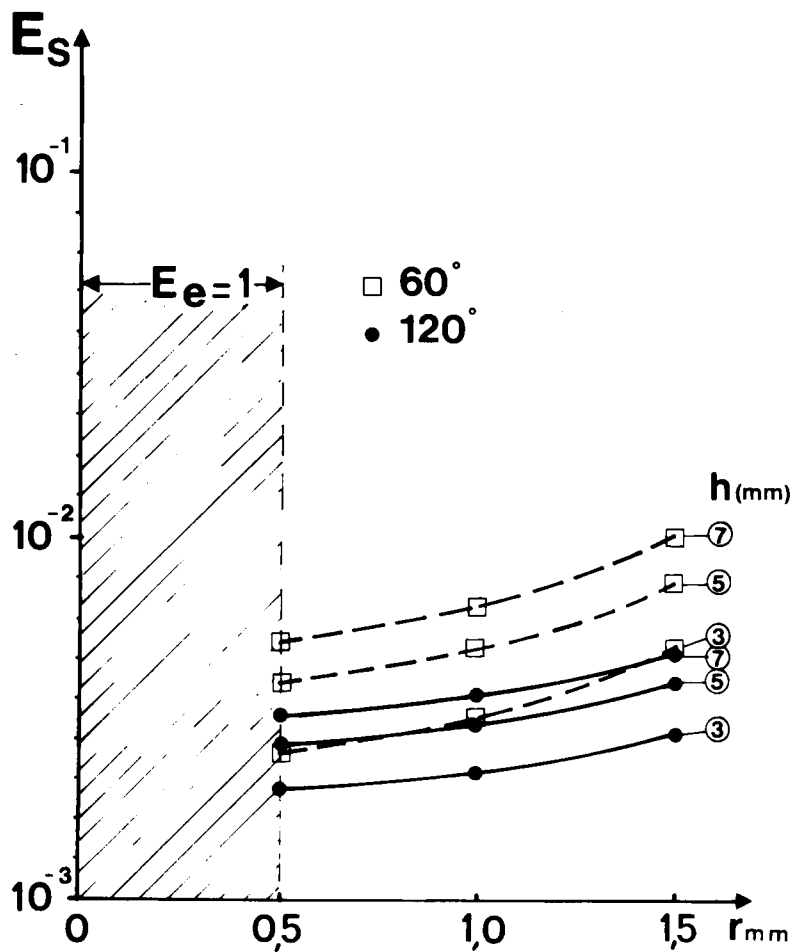


fig. 10b

fig. 10 : Cellule d'effusion avec dégagement tronconique de l'orifice d'effusion :  
a- trajectoires possibles des molécules provoquant une évaporation de "surface"  
b- émissivité calculée de la surface environnant l'orifice d'effusion pour un angle au sommet du cône ( $\pi - 2A$ ) de  $60^\circ$  et  $120^\circ$ . Influence de la hauteur de l'enveloppe.

- la loi d'émission en cosinus est respectée pour la distribution angulaire au niveau de l'orifice d'effusion et pour l'émission des surfaces voisines

- il n'y a pas accumulation de matière sur les surfaces évaporant librement. Un état stationnaire s'établit

- la cinétique d'adsorption et de désorption est suffisamment rapide pour éviter l'homogénéisation de la concentration superficielle par diffusion (il peut être montré que cette hypothèse n'est pas critique)

- il n'y a pas de réaction chimique avec le support.

Le calcul pour une cellule avec une enveloppe à ouverture tronconique (Fig. 10), est effectué en considérant les échanges entre l'orifice d'effusion et le cône, puis entre les éléments du cône et enfin entre ce dernier et la surface plane entourant l'orifice d'effusion (Annexe III). Une valeur approchée de l'émissivité et de ses variations en fonction de la distance au centre est ainsi obtenue (Fig. 10 a,b).

#### 5 - Réévaporation à partir des écrans de rayonnement :

Les produits déposés en cours d'essai sur le premier écran de rayonnement s'évaporent vers la cellule maintenue à une température supérieure et sont réémis. L'émissivité de la surface de la cellule est calculée à partir des hypothèses suivantes (Fig. 11a) :

- évaporation d'un métal pur sous forme monoatomique à la température  $T_C$  de la cellule

- condensation à la température  $T_e < T_C$  du faisceau moléculaire, sur le premier écran, sans réaction avec le métal qui le constitue

- réévaporation du métal déposé vers la cellule avec un coefficient d'évaporation égal à l'unité

- loi selon la répartition en cosinus respectée.

Dans ces conditions, l'émissivité calculée représente la valeur maximale

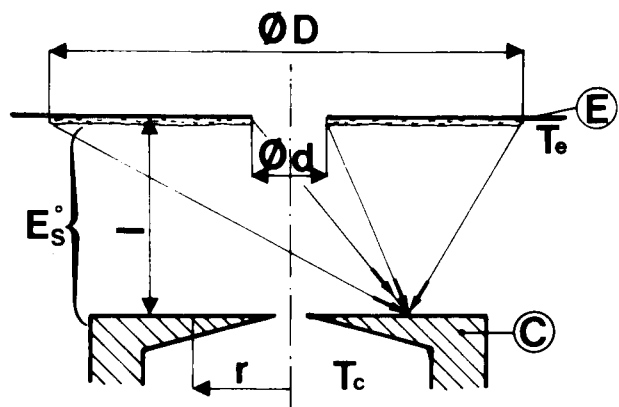


fig. 11 a

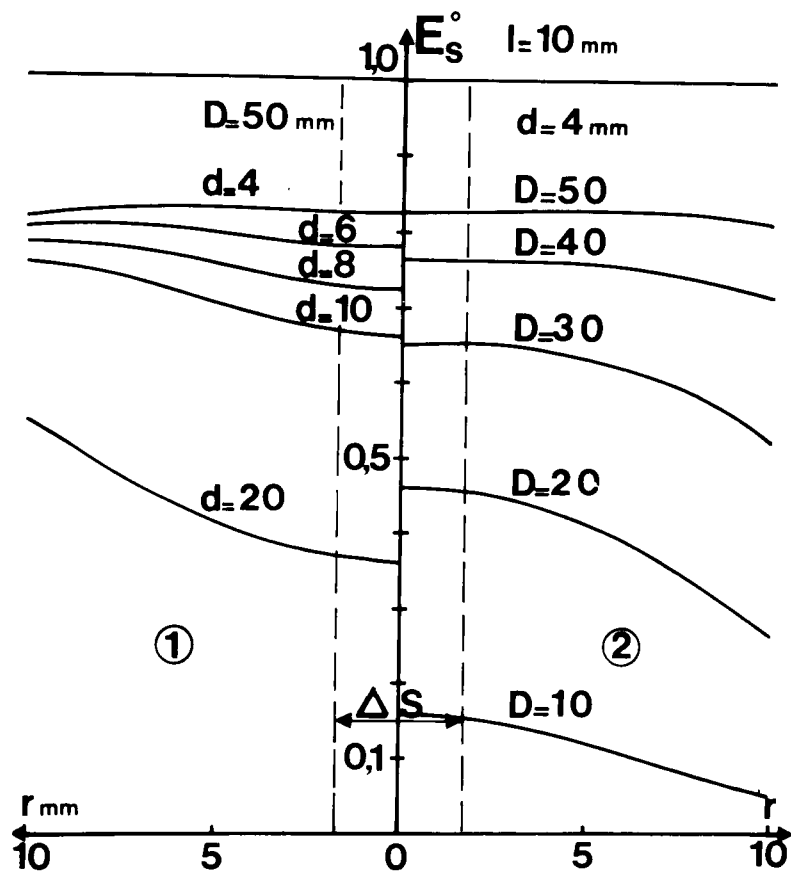


fig. 11 b

fig. 11 : a- Réévaporation à partir du premier écran :

- E : Ecran à la température  $T_e$
- C : Cellule à la température  $T_c$
- $E_s^0$  : Facteur géométrique d'échange.

- b- Variations du facteur géométrique d'échange  $E_s^0$  en fonction de la géométrie du premier écran.  $\Delta S$  : surface observée par le spectromètre.
- c- Variation de l'émissivité de surface en fonction de la température du premier écran pour  $E_s^0 = 0,1$  (orifice d'effusion = canal) et  $E_s^0 = 0,8$  (orifice en paroi mince). ( $\Delta H_{vap} = 50 \text{ Kcal/mole}$ ).
- d- Influence de l'enthalpie d'évaporation
- e- Influence du coefficient de Clausing et du coefficient d'évaporation au niveau de l'écran.

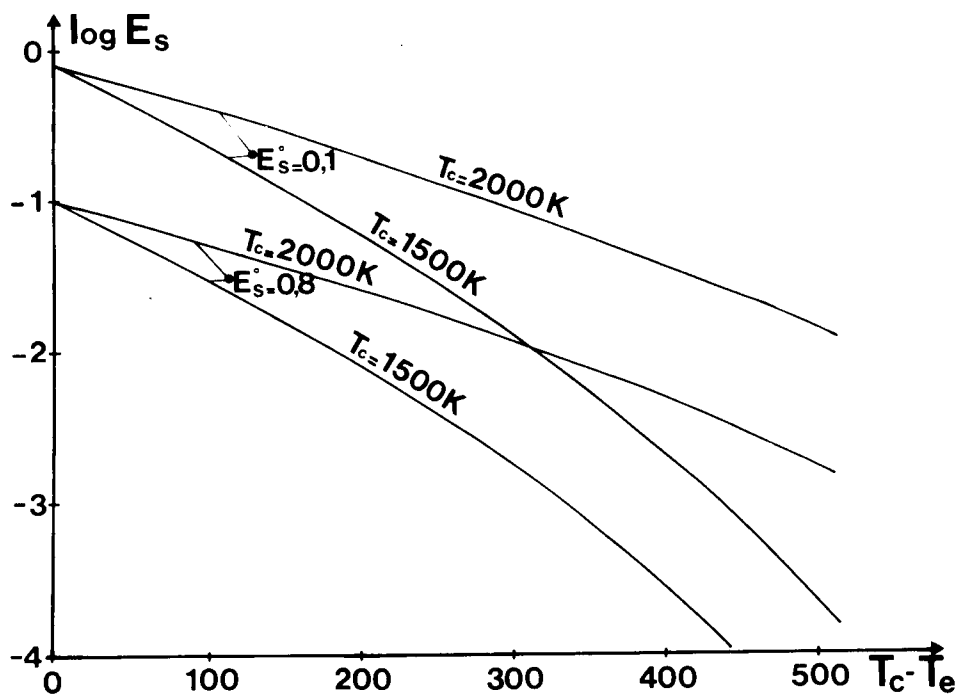


fig. 11 c

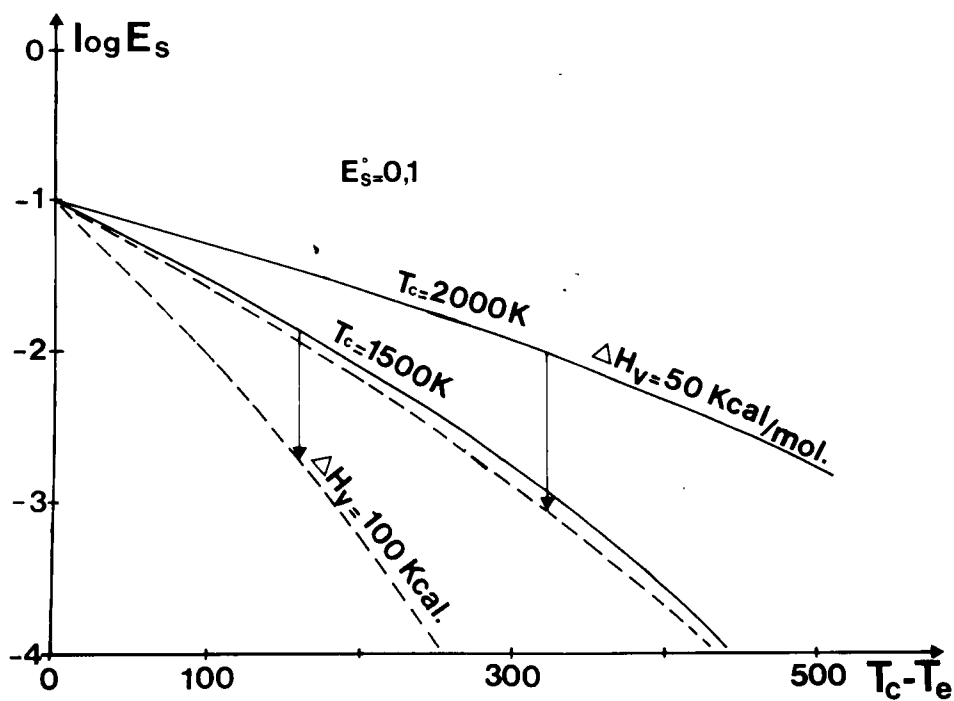


fig. 11 d

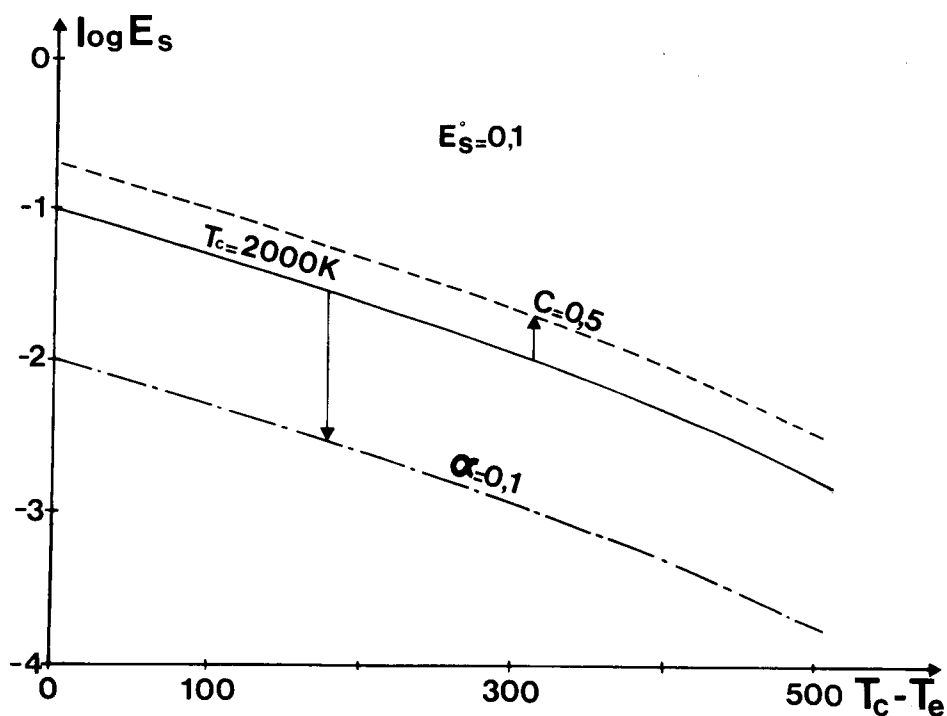


fig. 11 e

que l'on puisse obtenir au cours d'une mesure sur un corps pur. Son calcul est effectué à partir des échanges entre deux couronnes, comme dans le cas précédent. Sur la figure 11 b est représentée l'émissivité  $E_S^O$  de la surface de la cellule par rapport à l'écran saturé, en fonction de la distance à l'axe de l'orifice d'effusion, pour différentes surfaces saturées et différentes géométries des écrans. Il apparaît que les variations d'émissivité de "surface" dépendent assez peu des différents facteurs considérés ; en particulier le caractère directionnel du flux d'effusion n'a pas une incidence importante. Pour un dispositif donné l'émissivité de "surface" peut être considérée constante sur la plage observée par le détecteur spectrométrique.

La figure 11 c représente l'émissivité relative  $E_S$  de la surface de la cellule par rapport à celle de l'orifice d'effusion dans le cas d'une géométrie de dispositif habituelle, en fonction de l'écart de température entre la cellule et le premier écran. L'influence des différents facteurs ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ,  $\alpha$  et C) est représentée sur les figures 11 d et e. (Calculs en Annexe III).

En fait dans le cas des alliages ou des composés, l'évaporation n'étant généralement pas congruente, les enthalpies d'évaporations différentes et les coefficients d'évaporation souvent inférieurs à l'unité pour les espèces moléculaires, il s'ensuit une contribution d'évaporation d'écran différente suivant les espèces observées. D'autre part si l'alliage ou le composé étudié comporte un élément très volatil, à faible activité, mais prépondérant dans la phase gazeuse, sa condensation sur l'écran produit une phase superficielle dans laquelle son activité peut être très élevée. Dès lors la contribution de réévaporation d'écran peut perturber considérablement la mesure<sup>(11)(12)(17)</sup>. De plus ces réévaporations à partir des écrans présentent un effet de mémoire particulièrement lors d'évolutions isothermes en composition où des variations importantes d'activités peuvent être rencontrées.

#### IV - EXPLOITATION de l'ANALYSEUR et RESULTATS EXPERIMENTAUX.-

Il est apparu difficile expérimentalement d'isoler de façon certaine chaque type d'évaporation de surface. Toutefois il a parfois été possible d'éliminer un phénomène particulier en modifiant la géométrie du réacteur produisant le faisceau moléculaire. La mise au point de cellules spéciales a permis de mettre en évidence l'influence de la diffusion de surface. Les évaporations à partir des écrans de rayonnement ont été réduites en abaissant leurs températures : soit en noyant les résistances chauffantes dans le bloc porte-cellule, soit en substituant à ce dernier une enveloppe isotherme réalisée selon le principe des "caloducs"<sup>(43)</sup>.

La mesure quantitative des contributions d'évaporation de surface est étroitement dépendante, sinon de la constance, tout au moins de la connaissance précise de l'efficacité de détection ponctuelle dans la source d'ions. Cette efficacité est le résultat du produit du rendement d'ionisation de la molécule par celui d'extraction de l'ion, la transmission du spectromètre de masse étant considérée comme constante. Dans le cas présent et même après optimisation des réglages de la source, il apparaît que l'efficacité ponctuelle de détection est sensiblement plus faible dans les zones périphériques ; les analyses effectuées avec des lames de dimensions croissantes montrent apparemment une diminution progressive de la contribution parasite, ne pouvant pas être attribuée à des accidents dans l'allure de l'émissivité de la surface. Une légère dissymétrie, prévisible, apparaît également lors de mesures effectuées avec deux rayons identiques perpendiculaires.

Enfin l'utilisation de fours à cellules d'effusion multiples a permis d'effectuer des comparaisons utiles. L'incidence du positionnement et le moyen d'assurer l'identité des températures des différentes cellules ont été précisés par ailleurs<sup>(15)(43)</sup>. Pour des orifices d'effusion de dimensions équivalentes, la mesure comparative des rapports  $I_m^+ / I_M^+$  et des rapports d'intensité ionique entre deux cellules conduit à une évaluation plus précise des contributions d'évaporation de surface.

# 1 - Calcul des contributions des évaporations de surface à la mesure de l'intensité ionique :

En général et bien qu'en principe riche en informations, le profil des courbes de réponse du spectromètre en fonction du déplacement du rayon analyseur est difficilement exploitable, exception faite pour les contributions importantes (figure 7a). Seul le rapport  $I_m^+ / I_M^+$  peut être déterminé avec précision, puisque, en arrêtant la lame sur l'axe de la collimation, il est possible de bénéficier entièrement de la gamme de mesure du détecteur. Ce rapport reste néanmoins connu à un facteur correctif près correspondant à la distribution non uniforme du rendement ponctuel du détecteur. Les différents modes suivant lesquels les molécules parviennent à la surface évaporante conduisent à classer les évaporations de surface en deux catégories.

## a) Evaporations à émissivité de surface constante :

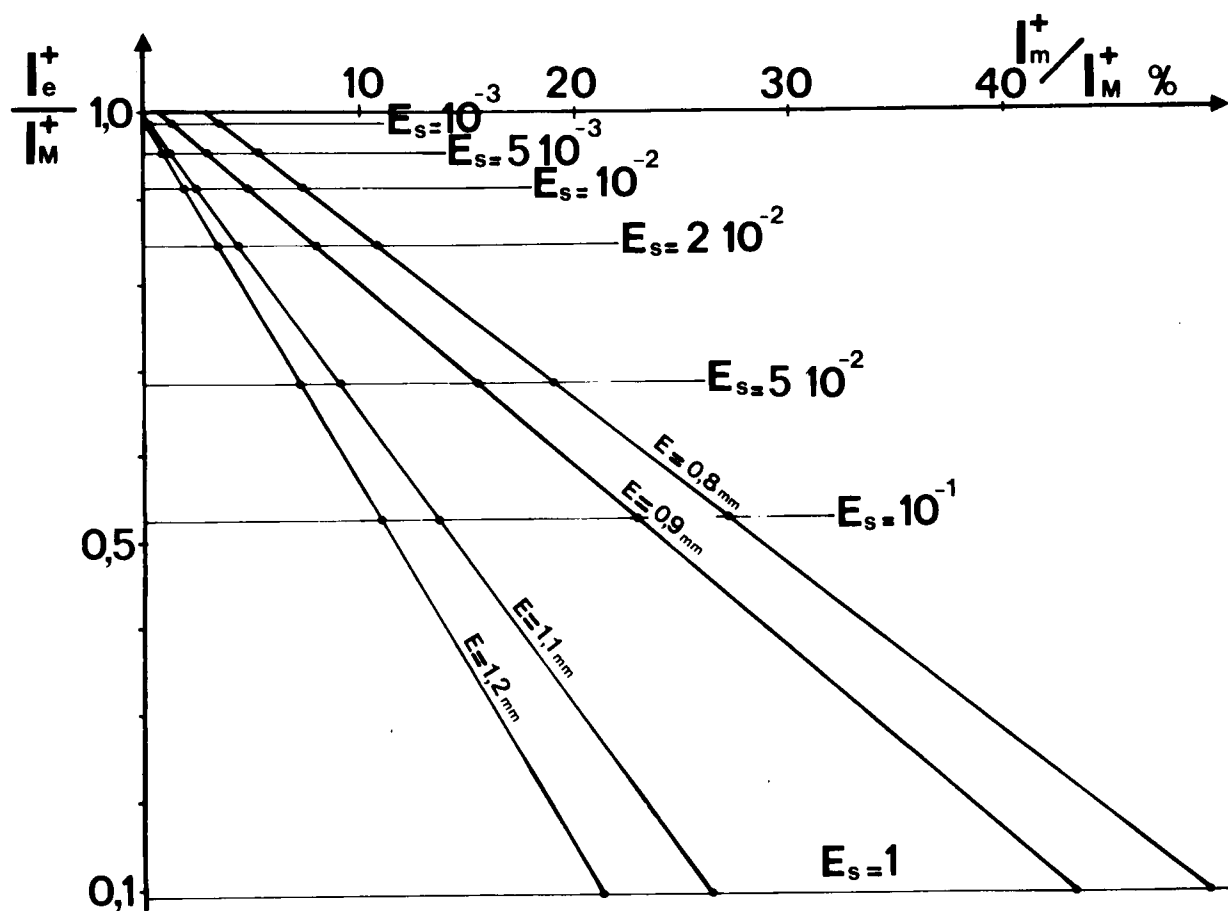
C'est le cas du grimpage ou de la réévaporation à partir du premier écran et dans une moindre mesure de réévaporations à partir de cônes. La mesure d'intensité ionique correspondant à l'effusion est reliée de façon simple aux rapports  $I_m^+ / I_M^+$  :

$$\frac{I_{\text{effusion}}^+}{I_{\text{mesurée}}^+} = \alpha_E \frac{I_m^+}{I_M^+} + \beta_E$$

les constantes  $\alpha_E$  et  $\beta_E$ , pour un échantillonnage donné du faisceau moléculaire ne dépendent que de la largeur de la lame d'analyse (Fig. 12). La contribution parasite à la mesure est  $< 1\%$  si  $E_S < 10^{-3}$ . On constate que par suite des conditions d'échantillonnage cette contribution est très vite rendue non négligeable :  $E_S = 10^{-2}$  entraîne 8% d'erreurs sur l'intensité ionique mesurée. En cas de grimpage la contribution devient très importante (Tableau I).

## b) Evaporation de surface à émissivité variable :

La diffusion en volume pour certains types de couvercles et la pénétration intergranulaire peuvent conduire à ce cas. Seule la diffusion de surface, qui présente un caractère plus systématique et qui peut être évaluée,



12 : Représentativité de l'échantillonnage du faisceau moléculaire en fonction de l'émissivité de surface : réponse calculée de l'analyseur pour diverses largeurs  $E$  de lame.

Les caractéristiques de la collimation sont :

$H_1 = 14 \text{ mm}$  ;  $H_2 = 66 \text{ mm}$  ;  $H_R = 16 \text{ mm}$  ;  $D_1 = D_2 = 2 \text{ mm}$  ;  $R_{\text{eff}} = 0,4 \text{ mm}$



Tableau I

Comparaisons calculées, pour des valeurs importantes de l'émissivité de surface, des représentativités d'échantillonnages du faisceau moléculaire et des réponses de l'analyseur.

$D_1$ (mm)	$D_2$ (mm)	$E_S$	Echantillonnage	Réponses Analyseur	
			$I_{\text{eff.}}^+ / I_M^+$	$\frac{I_m^+}{I_M^+} (E = 0,8)$	$\frac{I_m^+}{I_M^+} (E = 1,3)$
2	2	$10^{-3}$	0,991	0,034	0,002
		$10^{-2}$	0,917	0,072	0,019
		$5 \cdot 10^{-2}$	0,688	0,189	0,073
		$10^{-2}$	0,524	0,273	0,111
		1	0,099	0,491	0,210
2	3	$10^{-3}$	0,991	0,097	0,002
		$10^{-2}$	0,917	0,129	0,020
		$5 \cdot 10^{-2}$	0,688	0,230	0,074
		$10^{-1}$	0,524	0,301	0,113
		1	0,099	0,487	0,211
1,5	3	$10^{-3}$	0,995	0,093	0,0003
		$10^{-2}$	0,955	0,106	0,0024
		$5 \cdot 10^{-2}$	0,811	0,149	0,0101
		$10^{-1}$	0,682	0,187	0,0170
		1	0,176	0,336	0,0440

$H_1 = 14$  mm,  $H_2 = 66$  mm,  $H_R = 16$  mm, caractéristiques correspondant à la fig. 12.

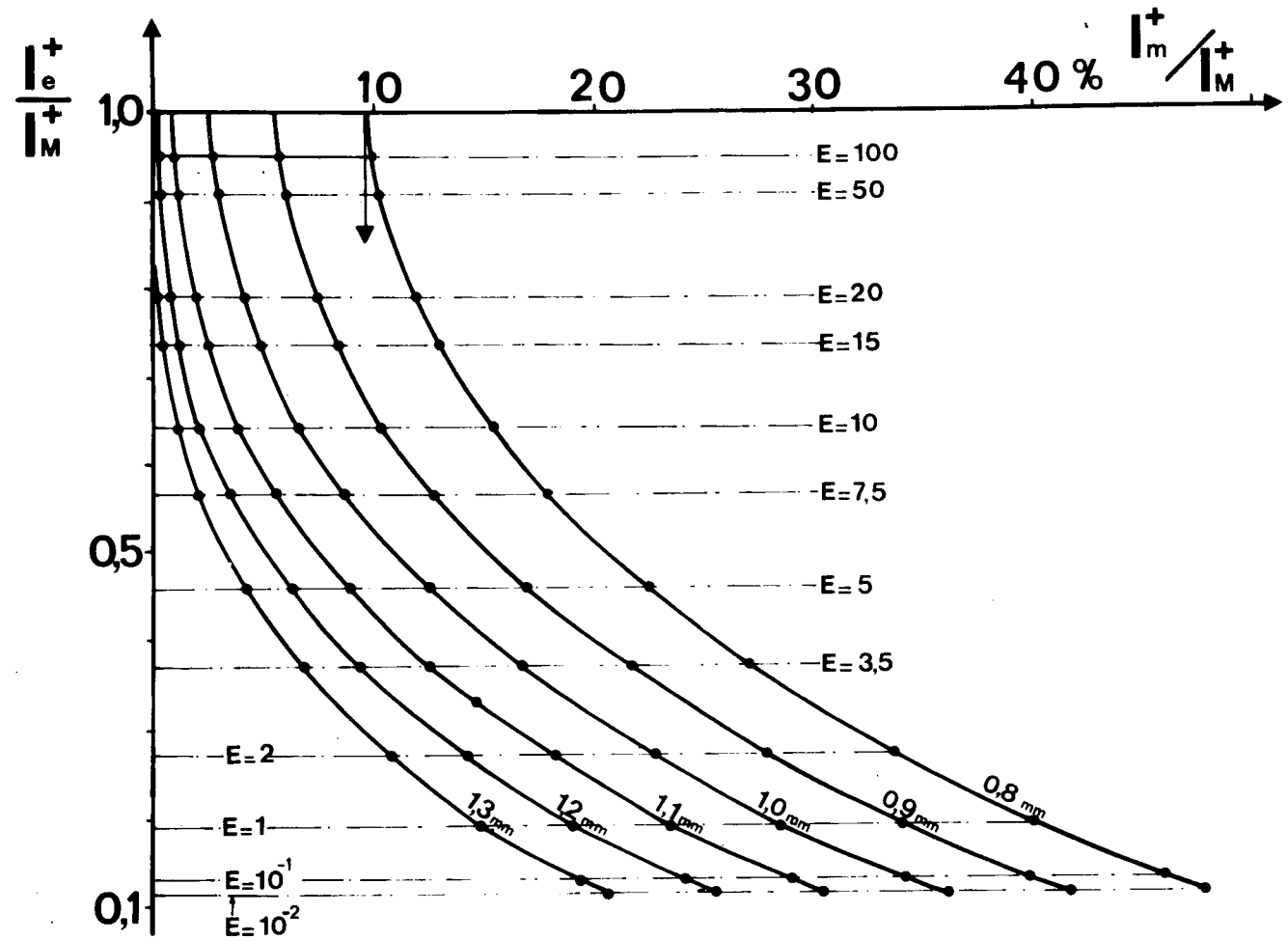


fig. 13 : Représentativité de l'échantillonnage du faisceau moléculaire en fonction du paramètre E caractérisant la compétition évaporation-diffusion de surface. La collimation est identique à celle de la figure 12, avec  $D_2 = 3$  mm.

sera considérée ici. Comme elle entraîne une décroissance rapide d'émissivité à partir de l'orifice, la diffusion de surface peut conduire à une erreur importante même si, relativement à l'évaporation, elle demeure faible : ainsi pour  $E = 100$ , l'erreur de mesure atteint 5 % (Fig. 13).

Les courbes  $I_{\text{eff}}^+ / I_M^+$  en fonction de  $I_m^+ / I_M^+$  (Fig. 13) présentent une tangente verticale pour une diffusion de surface inexistante. Elles montrent donc que la détermination de la contribution parasite, au moyen de l'analyseur est d'autant plus difficile que l'on se rapproche de bonnes conditions de mesure ( $E \rightarrow \infty$ ). Ceci implique que l'analyseur permette des mesures très précises (difficilement accessibles :  $I_m^+ / I_M^+$  connu à  $10^{-3}$  près).

## 2 - Observations de contributions parasites :

Suivant l'échantillon étudié et le réacteur utilisé des contributions parasites typiques peuvent être observées.

### a) Réévaporations à partir des écrans :

Si, dans le cas de l'évaporation d'un corps pur les réévaporations à partir des écrans peuvent ne pas être très gênantes (1 à 2 %<sup>(13)</sup>), il n'en est pas de même dans le cas de composés<sup>(11)(12)(17)</sup> comme indiqué plus haut.

Par ailleurs, d'autres mécanismes plus complexes peuvent être gênants ; c'est le cas de la formation à partir des dépôts sur les écrans d'espèces moléculaires n'existant pas dans la phase vapeur de la cellule d'effusion. Par exemple l'évaporation d'aluminium ou d'alliages Al-Si, en creuset de graphite dense s'accompagne d'une désoxydation par effusion d'espèces oxygénées. L'appauvrissement en oxygène doit entraîner en particulier, la disparition de l'espèce  $\text{Al}_2\text{O}^+$  contrairement à ce qui est observé<sup>(47)</sup>. L'analyse du faisceau moléculaire confirme bien la disparition progressive (Fig. 14) de l'espèce  $\text{Al}_2\text{O}^+$  effusante. Sa persistance ne provient ensuite que des dépôts d'aluminium sur les écrans ; ces derniers conservent une teneur en oxygène renouvelée entre autre par le gaz résiduel. Cet exemple est illustré dans le tableau II qui montre que l'analyseur utilisé est très efficace pour

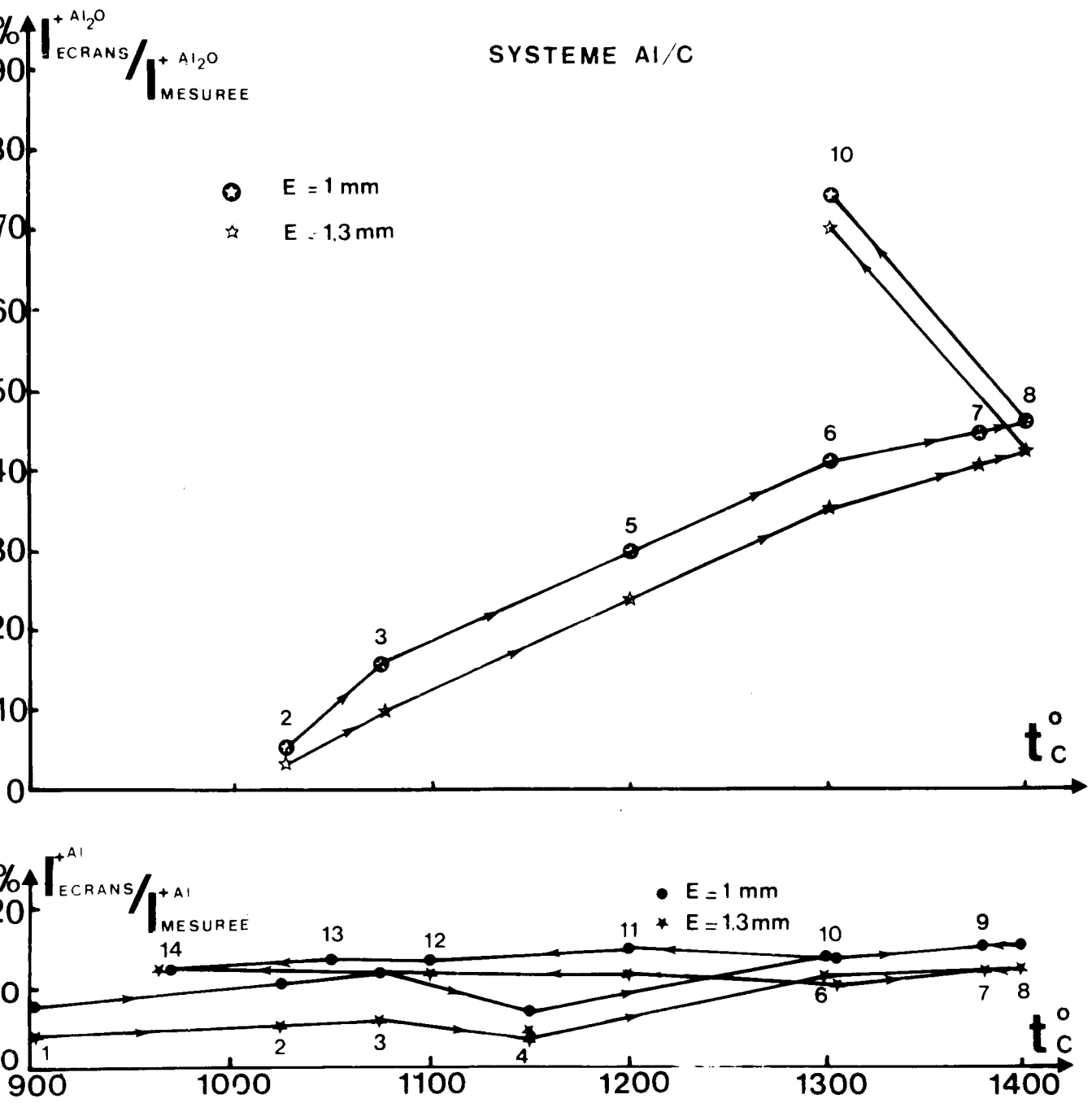


fig. 14 : Essai Al-Cv 01

Evolution au cours du temps du taux de  $Al_2O^+$  et  $Al^+$  provenant des réévaporations à partir des écrans.

Tableau II

Essais Al-Si-C-03 - Système étudié : Al-Si à 0,05 atomes % de Al, dans un creuset en Carbone Vitreux (CV 2500, Le Carbone Lorraine). La cellule d'effusion est du type antimigration, schématisée sur la fig. 17.

T (K)	Ion observé	$I_M^+$	Rapports isotopiques calculés	$\frac{I_m^+}{I_M^+} \cdot 10^2 (E = 1,3 \text{ mm})$	$\frac{I_e^+}{I_M^+} \cdot 10^2$ calculé
1731 (Point n° 8)	$27^+(\text{Al}^+)$	$5,10 \cdot 10^7$	$70^+(\text{Si}_2\text{C}^+) \rightleftharpoons 68^+(\text{Si}_2\text{C}^+)$ $5,33 \cdot 10^3$	0,05	99,8
	$28^+(\text{Si}^+)$	$1,80 \cdot 10^6$		0,05	99,8
	$54^+(\text{Fe}^+, \text{Al}_2^+, \text{Cr}^+, \text{SiC}_2^+)$	430		$\sim 0$	$\sim 100$
	$55^+(\text{Mn}^+, \text{Al Si}^+)$	$1,26 \cdot 10^4$		10,70	55,1*
	$56^+(\text{Si}_2^+, \text{Fe}^+)$	$4,60 \cdot 10^4$		0,79	96,7*
	$68^+(\text{Si}_2\text{C}^+)$	$6,00 \cdot 10^4$		3,33	86,0
	$70^+(\text{Si}_2\text{C}^+, \text{Al}_2\text{O}^+)$	$7,65 \cdot 10^4$		15,29	35,9
1816 (Point n° 15)	$84^+(\text{Si}_3^+)$	$2,19 \cdot 10^4$	$2,85 \cdot 10^4$	$\sim 0$	$\sim 100$
	$27^+(\text{Al}^+)$	$6,80 \cdot 10^7$		0,37	98,5
	$28^+(\text{Si}^+)$	$8,40 \cdot 10^6$		0,05	99,8
	$55^+(\text{Mn}^+, \text{Al Si}^+)$	$4,20 \cdot 10^4$		25,70	$\sim 0^*$
	$56^+(\text{Fe}^+, \text{Si}_2^+)$	$2,83 \cdot 10^5$		0,30	98,8*
	$68^+(\text{Si}_2\text{C}^+)$	$4,10 \cdot 10^5$		-	-
	$70^+(\text{Al}_2\text{O}^+, \text{Si}_2\text{C}^+)$	$1,05 \cdot 10^5$		10,00	58,1
	$84^+(\text{Si}_3^+)$	$1,54 \cdot 10^5$		0,07	99,7

\* Les éléments de transition ainsi détectés proviennent de l'enveloppe de la cellule. Ils y ont été inclus lors de l'usinage du molybdène la constituant.

l'évaluation de ce type de contributions parasites provenant des écrans ou du couvercle de la cellule qui se manifestent par une émissivité sensiblement constante de la surface observée.

b) Adsorption et désorption sur des enveloppes avec dégagement tronconique autour de l'orifice d'effusion :

Ces réévaporations dépendent du flux reçu, donc de la distribution angulaire tributaire de la forme des orifices d'effusion<sup>(28) à (36)</sup> des espèces effusées<sup>(37)(39)(44) à (46)</sup> et de la nature des matériaux. Cette dernière influant sur les réémissions des gaz dans les cellules<sup>(21) à (24)</sup> et les diffusions superficielles<sup>(25) à (27)(41)</sup>. L'effet d'enveloppe limitant l'effusion a été observé dans les cas suivants :

- Evaporations simultanées dans un four à cellules multiples d'un même élément à partir de cellules dont les orifices d'effusion possèdent la même section droite mais des formes différentes. Certaines de ces formes, qui tendent à rassembler le faisceau moléculaire autour de la normale à l'orifice, entraînent une diminution très nette de la contribution d'évaporation de surface, manifestée par l'évolution des rapports  $I_m^+ / I_M^+$  (Tableau III, Fig. 15 A et B).

- Evaporations simultanées d'argent dans des creusets de nature différente (graphite, alumine, silice) mais recouverts par les mêmes couvercles en tantale. Le tableau IV montre que :

- les rapports d'intensités ioniques dépendent de la nature des matériaux constituant les parois internes des cellules.

- les rapports des réponses de l'analyseur mettent en évidence des évaporations de surface allant alors dans le même sens.

- l'interprétation de ces derniers, dans l'hypothèse d'une émissivité de surface constante, conduit à une correction parfois insatisfaisante notamment dans le cas de parois en silice. Plus que dans des distributions

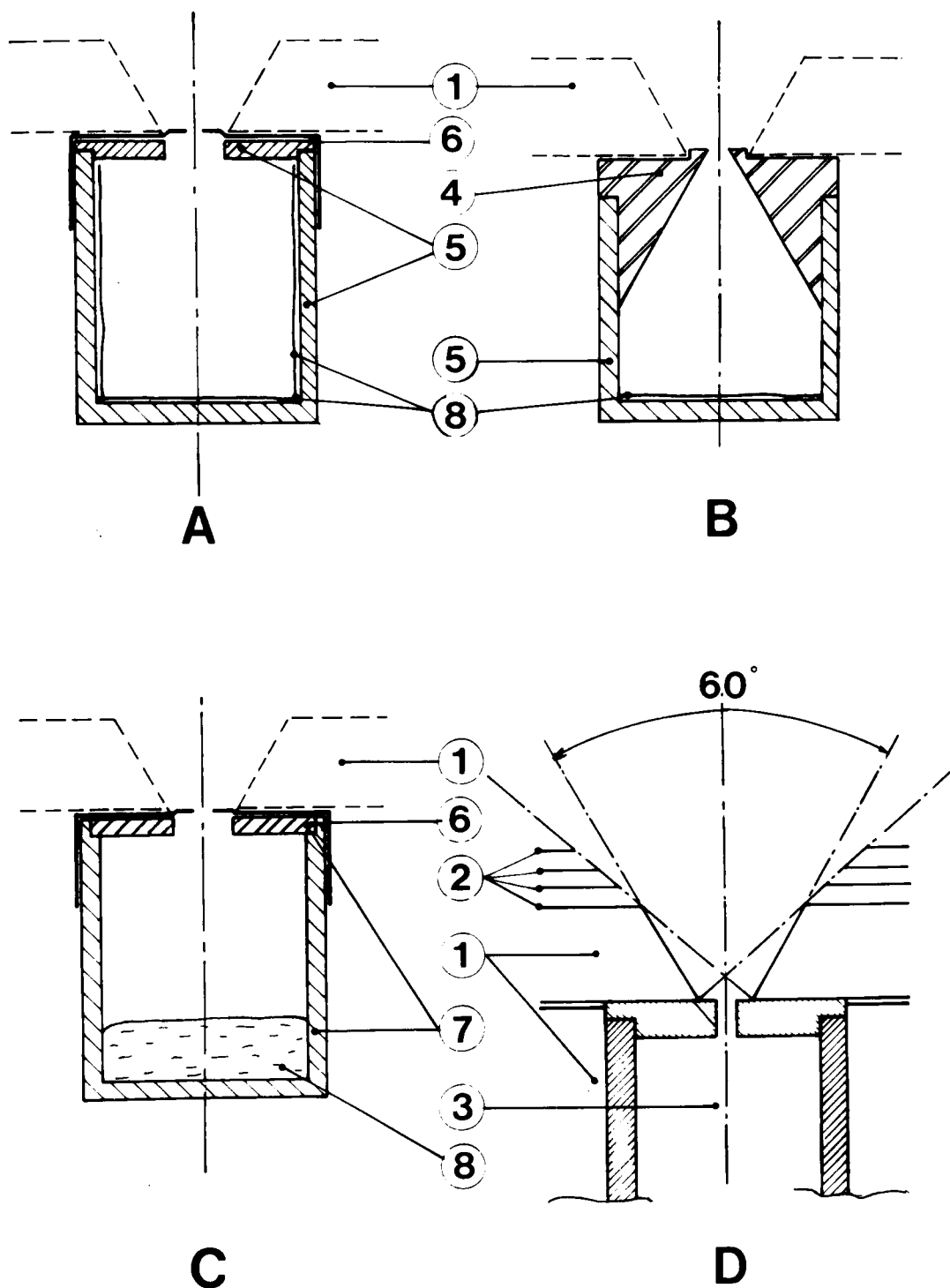


fig. 15 : Essais Ag-05-J, Ag-06-J et Ag-07-J. Cellules d'effusion et enveloppes utilisées :

- 1- Envelopes "Caloduc"
- 2- Ecrans
- 3- Cellule d'effusion
- 4- Nitrure de Bore (BN, fritté)
- 5- Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Purox, Morgan)
- 6- Tantale (épaisseur 0,12 mm)
- 7- Graphite (Carbone Lorraine 5890 PT), Alumine (Purox, Morgan) ou Silice (Héralux)
- 8- feuille mince d'argent ou argent liquide couvrant l'ensemble de la section du creuset :

$$\frac{\text{Surface évaporante}}{\text{Surface orifice effusion}} > 156$$

Tableau III

Influence de la géométrie des cellules d'effusion sur les réévaporations causées par la partie conique de l'enveloppe (fig. 15 A,B). Les cellules A et B sont disposées dans une enveloppe isotherme à caloduc<sup>(43)</sup>. Les orifices pratiqués dans les écrans supérieurs sont très larges afin d'éviter l'influence de leurs réévaporations (fig. 15 D).

t°C	$\frac{I_m^+}{I_M^+} \cdot 10^2$ (E = 1,3 mm)		$\frac{I_e^+}{I_M^+} \cdot 10^2$		Essai
	Cellule B	Cellule A	Cellule B	Cellule A	
702	0,786	1,880	96,7	92,1	Ag-07-J
738	0,740	2,067	96,9	91,3	Ag-07-J
780	0,490	1,923	98,0	91,9	Ag-07-J
794	0,283	2,417	98,8	89,9	Ag-05-J
824	0,677	2,036	97,2	91,5	Ag-07-J
841	0,469	2,103	98,0	91,2	Ag-06-J
854	0,602	1,860	97,5	92,2	Ag-07-J
856	0,450	1,952	98,1	91,8	Ag-05-J
898	0,534	2,154	97,8	91,0	Ag-06-J
915	0,667	1,860	97,2	92,2	Ag-07-J
933	0,559	2,172	97,7	90,9	Ag-06-J
Valeurs moyennes	0,569	2,038	97,6	91,5	
Ecart type	0,146	0,170	0,6	0,7	



Tableau IV

Influence des matériaux des cellules d'effusion sur les réévaporations. Cellules du type A et C (fig. 15) avec des couvercles en Tantale identiques mais des parois internes en matériaux différents : Graphite "5890 PT Le Carbone Lorraine", Alumine "Purox Morgan", Silice vitreuse "Héralux".

	ESSAI	Ag-08-J	Ag-09-J	Ag-10-J
<u>Cellule 2</u> Cellule 1	Matériaux	$\frac{\text{Graphite}}{\text{Graphite}}$	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ chemisée Ag}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
	$I_2^+/I_1^+$	$0,99 \pm 0,01^*$	$0,99 \pm < 0,01$	$0,95 \pm 0,02$
	$I_2^+/I_1^+$ corrigé $E_S = \text{cte}$	-	$0,99 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,01$
<u>Cellule 3</u> Cellule 1	Matériaux	$\frac{\text{Graphite}}{\text{Graphite}}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Graphite}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
	$I_3^+/I_1^+$	$1,00 \pm < 0,01$	$1,07 \pm 0,02$	$0,97 \pm 0,02$
	$I_3^+/I_1^+$ corrigé $E_S = \text{cte}$	-	$1,05 \pm 0,01$	$1,01 \pm 0,01$
<u>Cellule 4</u> Cellule 1	Matériaux	$\frac{\text{Graphite}}{\text{Graphite}}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
	$I_4^+/I_1^+$	$0,99 \pm < 0,01$	$1,05 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,01$
	$I_4^+/I_1^+$ corrigé $E_S = \text{cte}$	$0,99 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,02$	$1,021 \pm 0,02$
<u>Cellule 3</u> Cellule 4	Matériaux	$\frac{\text{Graphite}}{\text{Graphite}}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{Graphite}}{\text{SiO}_2}$
	$I_3^+/I_4^+$	$1,01 \pm < 0,01$	$1,02 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,01$
	$I_3^+/I_4^+$ corrigé $E_S = \text{cte}$	-	$1,03 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,01$

Les mesures ont été effectuées entre 700°C et 980°C, sauf dans l'essai Ag-10-J où  $t^\circ\text{C} < t_{\text{fusion}}^{\text{Ag}}$ .

\* écart type.

angulaires différentes pour l'effusion, l'incidence des matériaux des parois internes de la cellule sur la diffusion superficielle au niveau de l'orifice semble devoir être incriminée\* (correction plus importante).

#### c) Grimpage :

Le grimpage de liquide sur la surface de la cellule se manifeste souvent d'une manière quasi-spontanée<sup>(13)(49)(50)</sup> ; par effet de mouillabilité l'extérieur du couvercle comportant l'orifice d'effusion se trouve recouvert : des examens visuels et micrographiques après essais le confirment.

Une diffusion superficielle rapide ( $E = 10^{-2}$ , Fig. 10) peut aussi entraîner une contribution parasite dont l'importance se rapproche de celle due à un grimpage. L'évaporation simultanée d'or dans quatre creusets identiques (même géométrie, même matériau et même charge) montre que l'on peut obtenir des réponses différentes dues à des comportements physicochimiques non identiques (grimpage sur une cellule, tableau V a, Fig. 16). Des différences identiques peuvent intervenir dans les mesures d'activités par méthode comparative (Tableau V b), les comportements de chacun des constituants n'étant pas forcément liés. Ces phénomènes assez erratiques, et qui peuvent entraîner des erreurs importantes, demandent à être détectés soigneusement ; l'analyseur du faisceau moléculaire permet de les mettre facilement en évidence et d'éliminer les mesures erronées.

#### d) Diffusion de surface :

Comme il a été montré plus haut les contributions dues à la diffusion de surface sont difficiles à mesurer directement. Afin de les réduire et si possible de les supprimer, un système de couvercles collimateurs a été adapté aux cellules d'effusion (Fig. 17 a). Les dimensions des orifices successifs vont en décroissant de telle sorte que le détecteur ne peut être atteint par des molécules provenant d'évaporation de surface à partir du couvercle de la cellule d'effusion proprement dite. En outre les molécules qui diffusent vers la surface ont deux types d'obstacles à franchir :

- la distance, l'état et la géométrie<sup>(48)</sup> des surfaces qui séparent le premier orifice des autres

: Les creusets en silice n'offriraient que très peu de diffusion superficielle de Ag entraînant une concentration des gaz plus importante autour de l'orifice d'effusion

Tableau Va - Essai Au-02-I

Diffusion de surface intense sur la cellule 1 : mise en évidence par les rapports d'intensité ionique et l'analyseur.

Cellules 1,2 et 3 : Au en creuset graphite 5890 PT (fig. 16 B).

Cellule 4 : Au dans alumine (fig. 16 C). Montage selon fig. 16 D.

t°C	$I_1^+/I_2^+$	$\frac{I_M^+}{I_M^+} \frac{I_M^+}{I_M^+} \frac{I_M^+}{I_M^+}$	$I_1^+/I_2^{+*}$	$I_3^+/I_2^{+*}$	$I_4^+/I_2^{+*}$
1184	1,10	1,00	1,11	1,00	1,07
1069	1,18	0,96	1,14	0,95	1,17
1109	1,15	0,99	1,14	1,01	1,03
1142	1,19	1,05	1,25	1,01	1,07
1222	1,20	0,96	1,16	1,00	1,05
1248	1,29	0,91	1,18	0,99	1,03
1269	1,39	0,89	1,24	0,99	1,05
1299	1,54	0,84	1,29	0,99	1,03
1136	1,57	0,81	1,28	0,97	1,00
1310	1,57	0,77	1,214	0,98	1,00
1350	2,26	0,33	0,74	0,99	1,03
Valeur moyenne	←	sans signification	→	0,99	1,05
Ecart type	-	-	-	0,02	0,05

\* Rapports corrigés à  $E_S = \text{constante}$ .

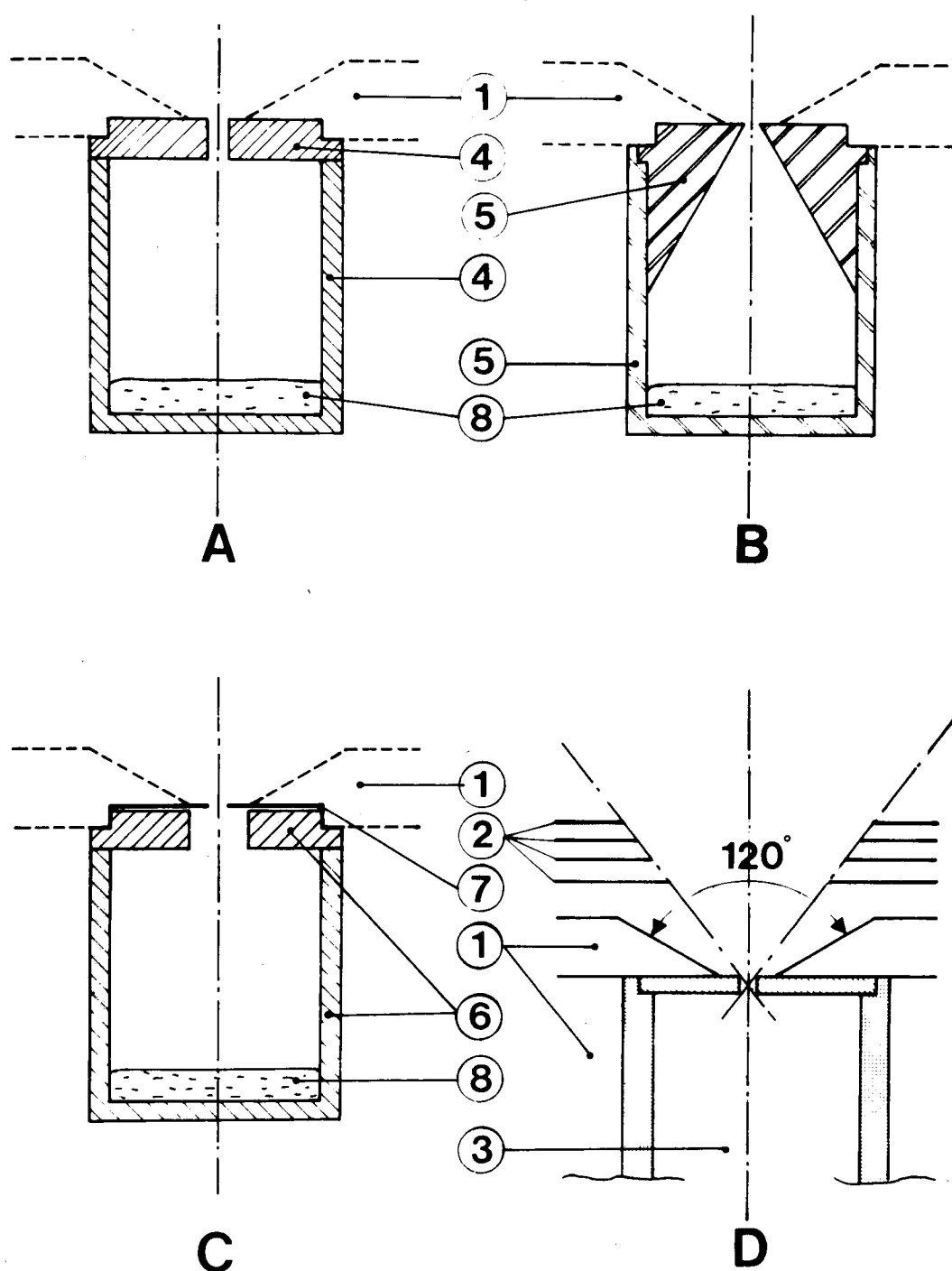


fig. 16 : Essais Au-02-J et Al-Si-03-J. Cellules d'effusion utilisées :

- 1- Enveloppes chauffantes : résistances noyées dans une pièce en molybdène
- 2- Ecrans
- 3- Cellule d'effusion
- 4- Alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Purox, Morgan)
- 5- Graphite (Le Carbone Lorraine, 5890 PT)
- 6- Alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Purox, Morgan)
- 7- Tantale (épaisseur 0,12 mm)
- 8- Corps pur ou mélange étudié.

Tableau V b

Essai Al-Si-03-J : évaporation simultanée d'alliages Al-Si, et des références Al et Si pur.  
Observations comparatives des réponses de l'analyseur du faisceau moléculaire.

$\frac{I_m^+}{I_M^+} E = 1,3$ de l'espèce	Al	Si	Al	Si	Al	Si	Al	Si
Système	Al pur (fig.16 A)	Si pur (fig.16 B)	Si pur (fig.16 B)	Al pur (fig.16 A)	Al 0,3 } fig.16B Si 0,7 }		Al 0,5 } fig.16B Si 0,5 }	
1283°C	3,1 %	0,7 %	18,5 %	-	12,8 %	3,0 %	11,4 %	18,8 %
1343°C	5,5 %	0,3 %	18,8 %	~ 0	12,3 %	1,2 %	8,0 %	18,9 %
1358°C	15,7 %	0,2 %	17,1 %	~ 0	11,9 %	2,0 %	6,5 %	19,5 %
1431°C	16,8 %	6,1 %	18,1 %	~ 0	11,7 %	3,0 %	6,8 %	16,2 %
1352°C	20,0 %	8,7 %	16,1 %	~ 0	10,9 %	1,1 %	6,1 %	13,9 %
Observations déduites	Grimpée de Al pour : $t > 1343^\circ\text{C}$ Diffusion superficielle de Si à $t > t_{\text{fusion}}$		flux Al mesuré = flux de rééva- poration de l'écran provenant des cellules voisines : $\frac{I_m^+}{I_M^+} E_S = \text{cte} \sim 0,18$ entraîne : $\frac{I_e^+}{I_M^+} \sim 0$		Réévaporations de Al à partir des écrans et diffu- sion superficiel- le.  Réévaporation de Si à partir des écrans et diffu- sion superficiel- le faible.		Grimpée ou dif- fusion superfi- cielle importante de Si.  Réévaporations de Al à partir des écrans	

- le matériau de l'enveloppe extérieure sélectionné de sorte que le produit diffusant réagisse ou se localise aux points de contact entre les différents matériaux.

La cellule d'effusion proprement dite est limitée par le diaphragme intérieur dont l'orifice est prévu de manière à maintenir des conditions d'équilibre satisfaisantes. Le diaphragme extérieur définit le faisceau moléculaire utile destiné à être analysé (Fig. 17b). Une telle cellule a été comparée à une de type classique dans un four isotherme à cellules multiples (Tableau VI a-b-c). La photographie sous microscope -pour un grossissement constant- des divers orifices d'effusion, et l'intégration de leur surface apparente fournit un élément de comparaison indépendant et permet de corroborer les observations comparatives des rapports  $I_m^+ / I_M^+$ . Ces tableaux montrent que les cellules classiques peuvent présenter une évaporation de surface non négligeable et susceptible de varier avec la température. En particulier l'élévation de température est préjudiciable à la diffusion dans sa compétition avec l'évaporation : une sous-estimation des enthalpies d'évaporation déduites de l'application de la seconde loi de la thermodynamique peut aussi en résulter<sup>(26)</sup>.

#### V - PERSPECTIVES pour des MESURES plus PRECISES.-

L'application de la méthode de Knudsen à des mesures précises soulève de nombreuses difficultés. Dans le cas d'un couplage avec un spectromètre de masse le flux de gaz analysé peut ne pas être représentatif du seul flux d'effusion : le dispositif de collimation, placé entre la cellule et le détecteur, laisse généralement ce dernier ioniser des espèces gazeuses provenant des surfaces externes du réacteur. Les phénomènes donnant naissance à ces molécules ont des origines différentes selon les matériaux et la géométrie des cellules d'effusion. Plusieurs d'entre-eux ont pu être observés grâce à deux dispositifs : un analyseur de répartition d'intensité dans le faisceau moléculaire et un ensemble thermique à cellules multiples. Les essais ainsi effectués ont permis d'identifier l'origine de certaines réévaporations parasites et de les éviter par la mise en place de collimateurs chauds, directement sur la cellule d'effusion.

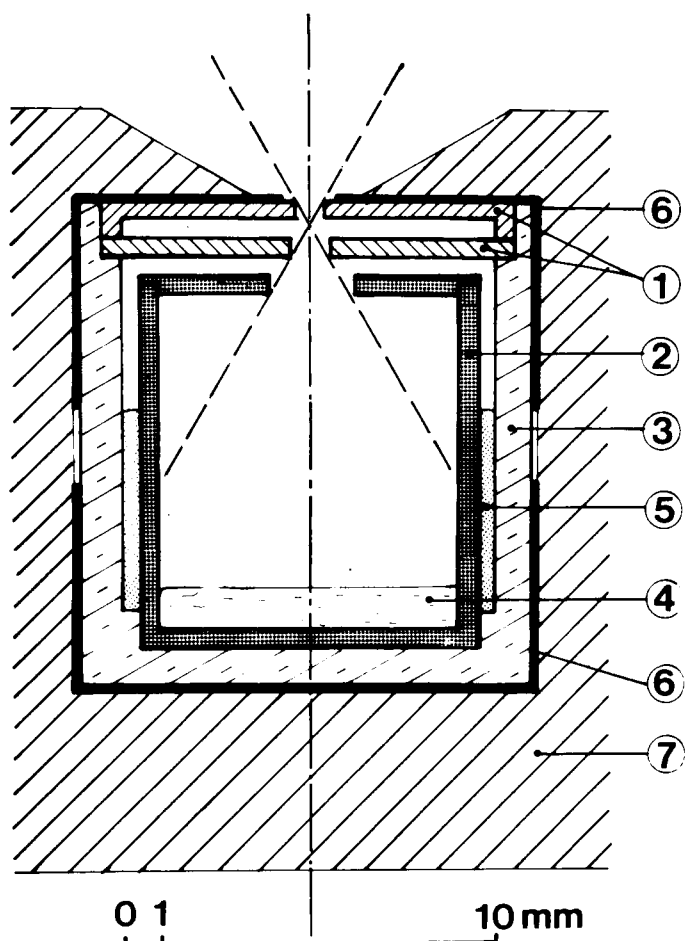


fig. 17a

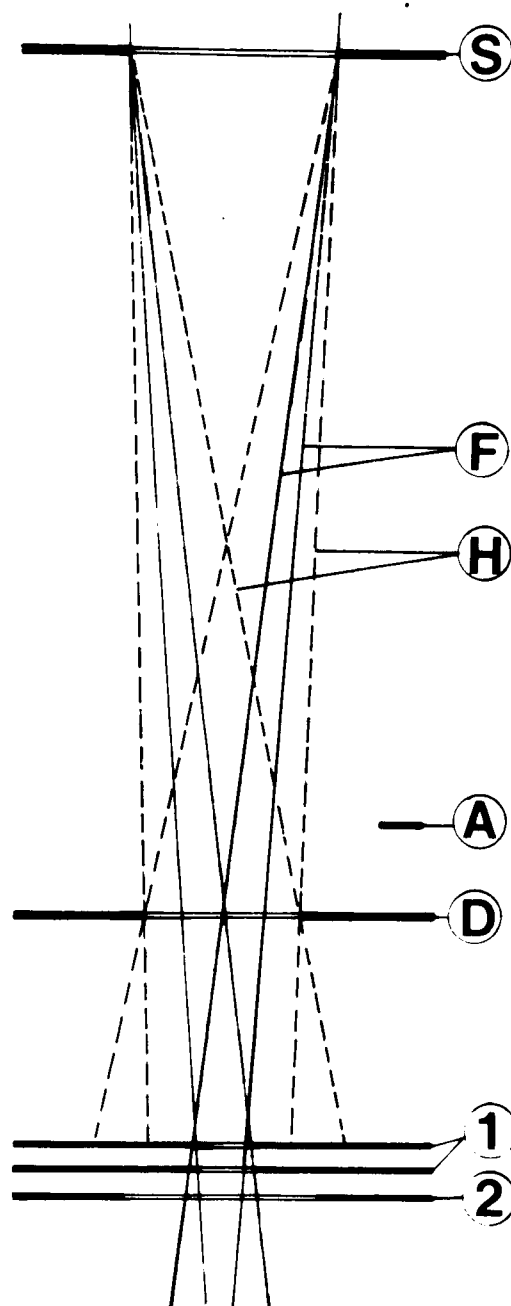


fig. 17b

fig. 17a : Coupe schématique d'une cellule d'effusion avec collimateur :

- 1- Collimateurs
- 2- Cellule d'effusion
- 3- Cellule supportant les collimateurs
- 4- Phase étudiée
- 5- Matériau réactif vis-à-vis du produit étudié
- 6- Chemise en Tantale embouti
- 7- Enveloppe isotherme.

fig. 17b : Principe de l'échantillonnage du faisceau moléculaire effusé, par les collimateurs(1). Le faisceau (F) est représentatif des équilibres réalisés à la surface évaporante.

Essai Ag-11-J : Evaporation simultanée d'argent dans des cellules d'effusion classiques (2 et 4) et dans des cellules "antimigration" (1 et 3), possédant des orifices d'effusion équivalents : diamètre 0,8 mm, longueur 0,5 mm.

$\frac{I^+}{I^+}$ $\frac{j}{i}$	Rapports mesurés par comparaison directe au spectromètre de masse	Mesures différentielles effectuées avec l'analyseur (E = 0,9 mm) $\frac{I^+}{I^+}_M \frac{j}{i} - \frac{I^+}{I^+}_M \frac{i}{j}$ en %	Rapports mesurés, corrigés après exploitation de l'analyseur dans l'hypothèse d'une émissivité de surface constante, correspondant à une réévaporation à partir des écrans	Rapports mesurés, corrigés après exploitation de l'analyseur dans l'hypothèse d'une émissivité de surface correspondant à une diffusion superficielle	Rapports calculés à partir de la mesure de la surface apparente des orifices d'effusion, photographies au microscope.
$I^+_2/I^+_1$	$1,12 \pm 0,07^*$	$1,14 \pm 0,144^*$	$1,09 \pm 0,01$	$0,97 \pm 0,04$	$1,02 \pm 0,02$
$I^+_3/I^+_1$	$1,02 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,03$	$1,01 \pm 0,01$	$0,93 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,02$
$I^+_4/I^+_3$	$0,88 \pm 0,08$	$1,63 \pm 0,08$	$0,85 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,02$	$0,86 \pm 0,02$
$I^+_4/I^+_1$	$0,90 \pm 0,08$	$0,89 \pm 0,05$	$0,88 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,02$
observations	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les cellules à collimateurs conduisent au rapport prévu et sont insensibles à l'incertitude près, à la température.</li> <li>- Les corrections effectuées avec l'analyseur montrent que les cellules 1,3 et 4 sont sujettes à des réévaporations homogènes, alors que la cellule 2 possède une contribution importante principalement due à la diffusion de surface.</li> </ul>				

\* Ecart type de 27 mesures effectuées sur 12 paliers de température de 870 à 1150°C



Tableau VI b

Essai Ag-11-J - Evolution des rapports d'intensité en fonction de la température.

$\frac{I_i^+}{I_i^+}$	$d(\log \frac{I_j^+}{I_i^+})/d(\frac{1}{T})$	Observations
$\frac{I_3^+}{I_1^+}$	0,0035	Rapports mesurés pratiquement constants
$\frac{I_2^+}{I_1^+}$	- 0,0135	
$\frac{I_4^+}{I_3^+}$	- 0,0272	Les contributions d'évaporation de surface croissent avec la température.
$\frac{I_4^+}{I_1^+}$	- 0,0237	

$\frac{I_j^+}{I_i^+}$	Rapports mesurés par comparaison directe au spectromètre de masse sur les espèces ioniques  Al <sup>+</sup> et Al <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	Mesures différentielles effectuées avec l'analyseur (E = 0,8 mm)  $\frac{I_j^+}{I_M^+} - \frac{I_i^+}{I_M^+}$	Rapports mesurés, corrigés après exploitation de l'analyseur dans l'hypothèse d'une émissivité de surface constante, correspondant à une réévaporation à partir des écrans.	Rapports mesurés, corrigés après exploitation de l'analyseur dans l'hypothèse d'une émissivité de surface correspondant à une diffusion superficielle	Rapports calculés à partir de la mesure de la surface apparente des orifices d'effusion, photographiés au microscope.
$\frac{I_2^+}{I_1^+}$ { Al <sup>+</sup> Al <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,15 ± 0,03* 1,18 ± 0,06	2,45 ± 0,73* 1,55 ± 0,40	1,09 ± 0,02 1,13 ± 0,01	0,89 ± 0,11 0,98 ± 0,08	{ 1,02 ± 0,02
$\frac{I_3^+}{I_1^+}$ { Al <sup>+</sup> Al <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,00 ± 0,03 1,08 ± 0,03	-0,30 ± 0,35 0,20 ± 0,18	1,01 ± 0,01 1,07 ± 0,01	1,07 ± 0,07 0,99 ± 0,05	
$\frac{I_4^+}{I_1^+}$ { Al <sup>+</sup> Al <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,01 ± 0,01 1,00 ± 0,04	-0,14 ± 0,16 -0,30 ± 0,19	1,01 ± 0,01 0,99 ± 0,01	1,04 ± 0,04 1,06 ± 0,05	{ 1,03 ± 0,02
observations	Mesures sur Al <sup>+</sup> : bon comportement des cellules à collimateurs, entre elles, tandis que la cellule classique 2 possède une contribution d'évaporation de surface de l'ordre de 13 % principalement due à la diffusion de surface. Les mesures sur Al <sub>2</sub> O <sup>+</sup> sont moins significatives.				

\* Ecart type de 21 mesures effectuées sur 11 paliers de température de 850°C à 1280°C.

Les résultats quantitatifs obtenus montrent que les contributions de réévaporations parasites prennent de l'importance lorsque la mesure doit être sensible ou précise : c'est le cas de déterminations de rapports de pressions -mesures d'activités- ou de l'analyse d'espèces moléculaires mineures -d'énergies de dissociations faibles- En outre ces phénomènes ne sont pas forcément reproductibles aussi est-il nécessaire de s'assurer de l'absence d'évaporations parasites ou de les mesurer au cours même des essais.

Le dispositif décrit ici permet de détecter des contributions d'évaporation de "surface" avec une sensibilité de l'ordre de 1 % dans le cas d'une émissivité constante. Si l'efficacité ponctuelle de détection était uniforme, la précision dans la détermination des évaporations parasites serait de  $\pm 1 \%$ . En fait, la diminution de cette efficacité dans le volume d'ionisation à la périphérie du faisceau moléculaire échantillonné, entraîne la sous-estimation systématique des évaporations parasites dont le seuil de détection est ainsi relevé. Celles-ci peuvent alors atteindre 10 % de la grandeur mesurée avant de pouvoir être détectées. Toutefois la précision de mesures peut demeurer proche de la sensibilité dans le cas de mesures relatives des contributions (équilibres isomoléculaires, mesures d'activités par méthode comparative,...). Pour des contributions dont la cause fondamentale est la diffusion superficielle la mesure a une sensibilité de 5 % et les évaporations parasites détectables sont de l'ordre de 15 % à 20 % ; la précision des mesures est alors insuffisante dans le cas de déterminations d'activités pour des mélanges à faibles interactions. La mesure des contributions d'évaporations de surface pourrait être rendue plus précise tout d'abord par une adaptation convenable de la source d'ions ou par détermination de son efficacité ponctuelle. En fait une telle adaptation serait avantageuse pour toutes les mesures par spectrométrie de masse sur faisceau moléculaire ionisé par impact électronique.

Si la détection des évaporations parasites et la détermination de leurs contributions relatives à la mesure de l'intensité ionique doivent être entreprises de façon systématique, des solutions plus radicales peuvent être envisagées pour tendre à supprimer leurs causes. De ce point de vue la réa-

lisation de fours et de cellules d'effusion mieux adaptés devraient permettre de supprimer, ou tout au moins de diminuer d'un facteur de l'ordre de dix, les contributions d'évaporation à partir des écrans de rayonnement. Le choix des matériaux constituant les cellules d'effusion peut contrecarrer les diverses causes d'évaporation parasite et, en particulier, réduire l'influence de la diffusion superficielle. Pour ce cas particulier, la réalisation de cellules d'effusion composites "antimigration" apparaît comme une solution efficace. Cet avantage est d'autant plus net que, dans le cas des cellules classiques, le compromis obtenu entre les exigences d'inertie physico-chimique -gaz analysés- matériaux des cellules- est parfois contradictoire avec l'établissement de conditions d'équilibre d'évaporation satisfaisantes -gaz-phase condensée-.

La cellule "antimigration" présente des possibilités nouvelles pour des mesures de pression de vapeur plus précises -la conductance d'orifice étant en principe accessible par le calcul- et élargit aussi, par le choix des matériaux, le champ d'investigation de la méthode en séparant l'aspect thermochimique des interactions produits-creusets, de l'ensemble des contraintes physico-chimiques imposées par la réalisation des mesures.

Les auteurs remercient Monsieur C. SENILLOU pour la conception mécanique et la mise au point de l'analyseur et Monsieur J.N. BARBIER pour la réalisation par ordinateur des calculs nécessaires à l'exploitation de l'analyseur.

## REFERENCES

- (1) INGHAM M.G., DROWART J., dans "High Temperature Technology", McGraw Hill Book Co., N.Y. p. 219 (1959).
- (2) DROWART J., dans "Condensation and Evaporation of Solids" Gordon and Breach, Science Publishers, N.Y. ou Londres, p. 255 (1964).
- (3) GOLDFINGER P., dans "Mass Spectrometry", Ed. Reed R.I., Academic Press London, p. 265 (1964).
- (4) GRIMLEY R.T., dans "The Characterization of High Temperature Vapors", Ed. Margrave J.L., John Wiley and Sons Inc., N.Y. ou Londres, p. 195 (1967).
- (5) SVEDBERG R.C., dans "Modern Aspects of Mass Spectrometry", p. 169, Ed. Reed R.I., Plenum Press, N.Y. (1968).
- (6) STAFFORD F.E., High Temp. High Press., 1971, 3, 213-224.
- (7) CHATILLON C., PATTORET A., DROWART J., "Etudes thermochimiques des phases condensées par spectrométrie de masse : analyse de la méthode et résultats" (à paraître).
- (8) BURNS R.P., JASON A.J., INGHAM M.G., J. Chem. Phys., 40, 1161, (1964).
- (9) BREWER L., SEARCY A.W., J. Amer. Chem. Soc., 73, 5308, (1951).
- (10) PATTORET A., DROWART J., SMOES S., Bull. Soc. Fr. Ceram., 77, 75, (1967).  
DROWART J., PATTORET A., SMOES S., dans "Proceedings of the British Ceramic Society, 8, p. 67-89, (1967).
- (11) STORMS E.K., GRIFFIN J., High Temp. Science, 5, p. 291-310, (1973).
- (12) STORMS E.K., GRIFFIN J., High Temp. Science, 5, p. 425-437, (1973).
- (13) PATTORET A., Thèse à l'Université Libre de Bruxelles, (1969), Bruxelles, Belgique.
- (14) DROWART J., Communication privée.
- (15) CHATILLON C., SENILLOU C., ALLIBERT M., PATTORET A., Rapport LTPCM-1974-TM-06, ENSEEG, B.P. 44, 38401 Saint Martin d'Hères
- (16) Spectromètre de masse type 12-90 HT, NUCLIDE CORPORATION, 642 East College Avenue, State College, Pa. 16801, U.S.A.

- (17) ALLIBERT M., CHATILLON C., MARESCHAL J., LISSALDE F., J. Crystal Growth, 23, p. 289, (1974).
- (18) GOKCEN N.A., J. Phys. Chem., 69 (10), p. 3538, (1965).
- (19) WINTERBOTTOM W.L., HIRTH J.P., J. Chem. Phys., 37 (4), p. 784, (1962).
- (20) BOYER J., MEADOWCROFT T.R., Trans. Met. Soc. AIME, 233, p. 388-391, (1965).
- (21) WARD J.W., MULFORD R.N.R., KAHN M., 47 (5), p. 1710, (1967).
- (22) WARD J.W., MULFORD R.N.R., BIVINS R.L., J. Chem. Phys., 47 (5), p. 1718, (1967).
- (23) WARD J.W., J. Chem. Phys., 47 (10), p. 4030, (1967).
- (24) WARD J.W., FRASER M.V., J. Chem. Phys., 49 (9), p. 3743, (1968).
- (25) WINTERBOTTOM W.L., J. Chem. Phys., 47 (9), p. 3546, (1967).
- (26) WINTERBOTTOM W.L., J. Chem. Phys., 49 (1), p. 106, (1968).
- (27) WINTERBOTTOM W.L., J. Chem. Phys., 51 (12), p. 5610, (1969).
- (28) WANG K.C., WAHLBECK P.G., J. Chem. Phys., 47 (11), p. 4799, (1967).
- (29) WAHLBECK P.G., PHIPPS T.E., J. Chem. Phys., 49 (4), p. 1603 (1968).
- (30) ADAMS J.Q., PHIPPS T.E., WAHLBECK P.G., J. Chem. Phys., 49 (4), p. 1609, (1968).
- (31) WANG K.C., WAHLBECK P.G., J. Chem. Phys., 49, (4), p. 1617, (1968).
- (32) ADAMS J.Q., PHIPPS T.E., WAHLBECK P.G., J. Chem. Phys., 51 (3), p. 920, (1969).
- (33) WANG K.C., WAHLBECK P.G., J. Chem. Phys., 53 (7), p. 2896, (1970).
- (34) WAHLBECK P.G., J. Chem. Phys., 55 (4), p. 1709, (1971).
- (35) SONG JEY WEY, WAHLBECK P.G., J. Chem. Phys., 57 (7), p. 2932, (1972).
- (36) SONG JEY WEY, WAHLBECK P.G., J. Chem. Phys., 57 (7), p. 2937, (1972).
- (37) MING BIANN LIU, WAHLBECK P.G., J. Chem. Phys., 59 (2), p. 907, (1973).
- (38) MING BIANN LIU, WAHLBECK P.G., J. Chem. Phys., 59 (10), p. 5748, (1973). Erratum (37).

- (39) GRIMLEY R.T., MUENOW D.W., LARUE J.L., J. Chem. Phys., 56 (1), p. 490, (1972).
- (40) GRIMLEY R.T., WAGNER L.C., J. Chem. Phys., 58 (1), p. 402, (1973).
- (41) DUNHAM T.E., HIRTH J.P., J. Chem. Phys., 49 (10), p. 4650, (1968).
- (42) CATER E.D., RAUH E.G., THORN R.J., J. Chem. Phys., 35 (2), p. 619, (1961).
- (43) CHATILLON C., ALLIBERT M., MORACCHIOLI R., PATTORET A., Rapport LTPCM-1974-TM-07, ENSEEG, B.P. 44, 38401 Saint Martin d'Hères
- (44) VORONIN G.F., Russ. J. Phys. Chem., 41, p. 889, (1967).
- (45) VORONIN G.F., Russ. J. Phys. Chem., 43, p. 733, (1969).
- (46) GRIMLEY R.T., MUENOW D.W., J. Chem. Phys., 46 (8), p. 3260, (1967).
- (47) STEARNS C.A., KOHL F.J., High Temp. Sci., 5, p. 113-127, (1973).
- (48) ERWAY N.D., SIMPSON O.C., J. Chem. Phys., 18 (7), p. 953, (1950).
- (49) MULFORD R.N.R., dans "Thermodynamics", p. 231, A.I.E.A., Vienne, (Autriche), (1966).
- (50) PATTORET A., DROWART J., SMOES S., Trans. Far. Soc., 65, p. 98, (1969).
- (51) PIACENTE V., MATOUSEK J., Silikaty C. 4, p. 269, (1973).

N.B. : Une bibliographie de l'ensemble des problèmes liés aux mesures effectuées avec des cellules d'effusion a été publiée par WARD J.W. avant les récents travaux sur les distributions angulaires (Réf. 21 à 41) sous la référence :

WARD J.W., "Use of the Knudsen effusion method ; a litterature survey" Rapport LA-3006 (1964).

## ANNEXE I

### METHODE de CALCUL de la REPONSE du SPECTROMETRE en FONCTION du DEPLACEMENT de l'ANALYSEUR

Considérons un point P situé dans le plan de l'orifice d'effusion (Rep. 7 fig. 18a). Il émet dans un angle solide  $2\pi$ . La fraction de particules émises qui est analysée est celle qui intercepte le faisceau d'électrons (Rep. 1). L'angle solide correspondant à cette fraction (zone hachurée) est limité par les diaphragmes de source (Rep. 2) et de champ (Rep. 6) et éventuellement par d'autres obstacles comme le diaphragme intermédiaire (Rep. 3), l'obturateur (Rep. 4), la lame de l'analyseur (Rep. 5) ou les écrans (Rep. 8). Le calcul de cet angle solide peut être effectué en ramenant sa mesure à celle d'une surface, située dans le plan de l'analyseur (fig. 18b). Pour cela tous les contours des obstacles sont projetés dans le plan à partir du point P. Dans la pratique, comme seuls interviennent les diaphragmes de source et de champ, ces projections sont deux cercles (Rep. 2' et 6' respectivement sur fig. 18b). Les positions de ces cercles et leurs rayons sont calculables facilement. Il est possible de déterminer pour chaque point P :

- la surface (Rep. 9 définissant l'angle solide efficace en l'absence de la lame (calcul exact)
- cette même surface pour diverses positions de la lame (calcul approché).
- puis pour tous les cas, le rapport de ces deux grandeurs (taux de transmission).

Le taux de transmission pour chaque point P est ainsi calculé en fonction de la position de la lame. Les résultats obtenus sont sommés pour tous les points P contenus dans les zones circulaires limitées par :

- l'orifice d'effusion (émissivité unité)
- la zone "d'ombre" pour laquelle seul le diaphragme de source intervient (facteur de transmission constant)



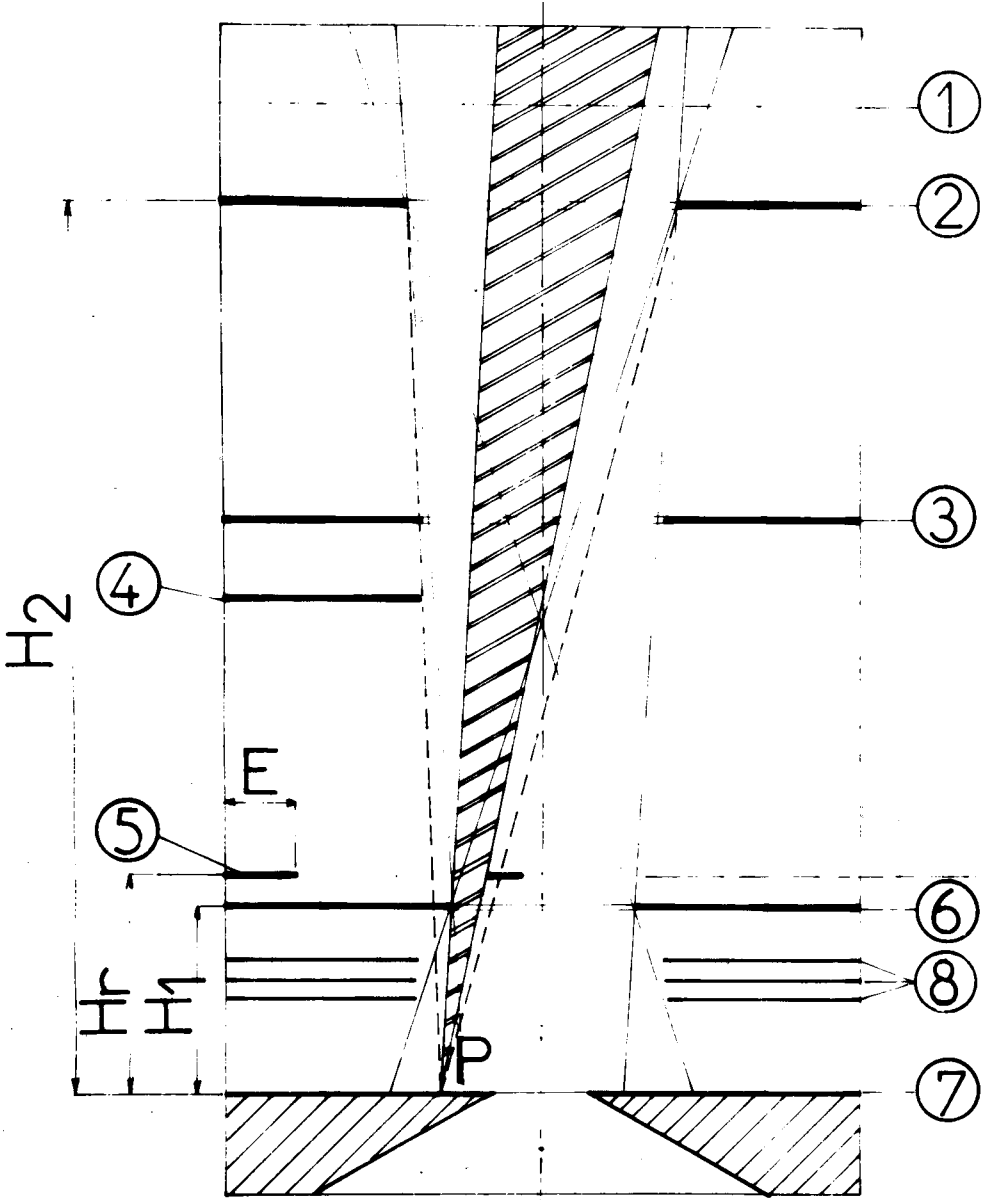


Fig:18 a

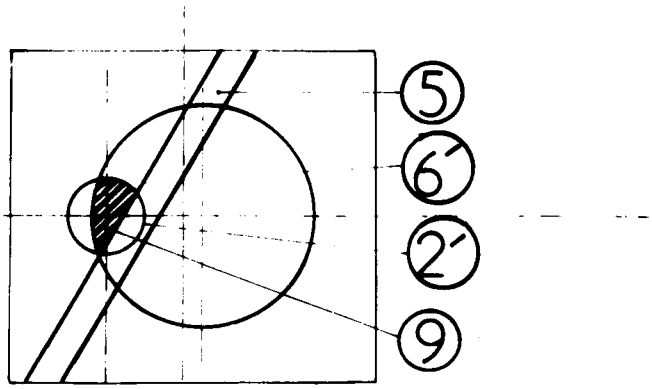


Fig:18 b

- la zone de "pénombre" pour laquelle les deux diaphragmes interviennent.

La formulation utilisée est la suivante :

1/ Projection des contours circulaires des diaphragmes de dia-

mètre  $\Phi_i$  :

$$\text{Diamètre } \Phi'_i = \Phi_i \frac{H_R}{H_i}$$

$$\text{Coordonnées du centre } \rho'_i = \rho_i \left(1 - \frac{H_R}{H_i}\right) \text{ et } \theta' = \theta \pm \pi$$

Coordonnées du point P :  $H = 0, \rho, \theta$ .

2/ Surface commune à deux cercles de rayon  $r_1$  et  $r_2$  :

$$S = r_1^2 \left(\frac{H_R}{H_1}\right)^2 \alpha + r_2^2 \left(\frac{H_R}{H_2}\right)^2 \beta - \left(r_1 \frac{H_R}{H_1}\right)^2 \sin \alpha \cos \alpha - \left(r_2 \frac{H_R}{H_2}\right)^2 \sin \beta \cos \beta$$

$\alpha$  et  $\beta$  étant donnés par les expressions :

$$r_1 \frac{H_R}{H_1} \sin \alpha = r_2 \frac{H_R}{H_2} \sin \beta$$

$$r_1 \frac{H_R}{H_1} \cos \alpha + r_2 \frac{H_R}{H_2} \cos \beta = \rho H_R \left(\frac{1}{H_1} - \frac{1}{H_2}\right)$$

3/ Flux analysé :

$$\Delta F_P = E_P \cdot S \cdot \rho \cdot \Delta \rho \cdot \Delta \theta$$

relation dans laquelle  $E_P$  est l'émissivité du point P, S la surface calculée en 2 et  $\rho \cdot \Delta \rho \cdot \Delta \theta$  la surface élémentaire émissive du point P. Le terme en cosinus relatif à l'émission de la surface élémentaire en P a été négligé car les angles sont petits, la collimation étant très fine. Pour deux diaphragmes (de source et de champ) de 2 mm, la zone de pénombre a un rayon de 1,42 mm. L'erreur sur le cosinus est donc  $< 10^{-3}$ .

## ANNEXE II

### DIFFUSION dans les PAROIS autour de l'ORIFICE d'EFFUSION

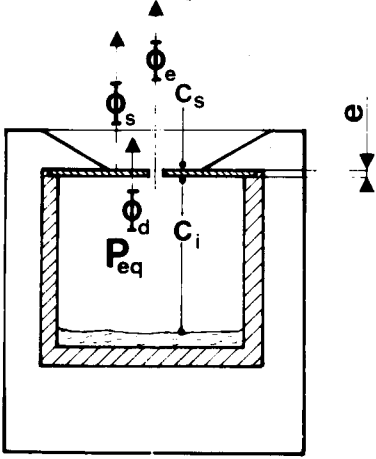


fig. 8

Flux d'effusion  $\Phi_e$  en moles/cm<sup>2</sup>.s :

$$\Phi_e = \frac{C_i^e \gamma_i^e P_i^O(T) K}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \quad (1)$$

Flux d'évaporation de surface  $\Phi_s$  en moles/cm<sup>2</sup>.s :

$$\Phi_s = \frac{C_i^s \gamma_i^s P_i^O(T) \alpha_i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \quad (2)$$

L'état stationnaire diffusion-évaporation de surface

$$\Phi_s = \Phi_D$$

ou

$$D_{(T)} \frac{C_i^s - C_i^e}{e} = \frac{C_i^s \gamma_i^s P_i^O(T)}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \alpha_i \quad (3)$$

permet en éliminant  $C_i^s$  de déduire l'émissivité de surface :

$$E_S = \frac{\Phi_s}{\Phi_e} = \frac{1}{\frac{K \gamma_i^O}{\alpha_i \gamma_i^s} + \frac{K \gamma_i^O P_i^O(T) e}{D_{(T)} \sqrt{2\pi M_i RT}}} = \frac{1}{\left[ \frac{K \gamma_i^O}{\alpha_i \gamma_i^s} + \frac{K \gamma_i^O e}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \cdot \frac{A}{D_o} \exp\left(-\frac{\Delta H_V - Q_D}{RT}\right) \right]}$$

$$D_{(T)} = D_o \exp\left(-\frac{Q_D}{RT}\right) \quad P_i^O(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta H_V}{RT}\right) \quad A = \exp\left(\frac{\Delta S_V}{R}\right)$$

L'émissivité de surface s'écrit alors sous la forme :

$$E_S = \frac{1}{C + \frac{E}{D}} \quad (4)$$

C est un terme d'interaction chimique du système global, mélange étudié-creuset ou cellule d'effusion, amplifié par le coefficient d'évaporation ( $\alpha_i \leq 1$ ).

$\frac{E}{D}$  caractérise la concurrence flux d'effusion-flux de diffusion.

# 1/ Détermination de conditions de mesure satisfaisantes :

L'établissement de cette expression pour l'émissivité de surface, repose sur l'hypothèse d'une couche superficielle à l'intérieur du couvercle en équilibre avec la phase étudiée. Il s'ensuit que la relation (4) n'est valable que si :

- la diffusion dans la paroi du couvercle reste faible vis-à-vis du transport par les gaz à l'intérieur de la cellule d'effusion
- la nature du couvercle est telle qu'il n'y a pas réaction chimique rapide et continue avec la phase gazeuse.

Ces deux conditions impliquent que  $C$  et  $\frac{E}{D}$  aient, indépendamment ou simultanément, des valeurs bien supérieures à l'unité -  $E_S < 10^{-3}$  entraîne une contribution d'évaporation de surface  $< 1\%$  -. En fait les termes  $C$ ,  $E$  et  $D$  sont corrélés et ne varient généralement pas de façon indépendante. Le raisonnement, à partir de l'évaporation d'un constituant pur, montre que trois cas simples sont possibles :

- évaporation de (A) dans creuset  $\langle B \rangle$ . Interactions positives  $\gamma_A > 1$ , (A) pratiquement immiscible dans  $\langle B \rangle$ , entraînent  $\frac{E}{D}$  grand et  $C \leq 1$  (Ex : (Pb) dans Graphite)
- évaporation de (A) dans creuset  $\langle AB \rangle$ . Interactions négatives dans le système A-B entraîne la formation d'un composé défini  $\langle AB \rangle$  très stable. Il s'ensuit :  $\frac{E}{D}$  grand et  $C$  grand (Ex : Al dans  $Al_2O_3$ ).
- évaporation dans des conditions critiques de compatibilité des matériaux. C'est le cas où  $\frac{E}{D}$  et  $C$  ne sont pas suffisamment importants, mais leur somme suffit encore pour effectuer des mesures avec  $E_S$  faible.

2/ Evolution de l'émissivité de surface avec la température :

Le sens d'évolution de  $E_S$  en fonction de la température dépend du signe de l'expression :

$$\frac{1}{\alpha_i \gamma_i^s} \left( \frac{d \ln \gamma_i^o}{dT} - \frac{d \ln \gamma_i^s}{dT} \right) + \frac{e \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)}{D_o \sqrt{2\pi MRT}} \left( \frac{d \ln \gamma_i^o}{dT} + \frac{\Delta H_V - Q_D}{RT^2} - \frac{1}{2} \right) \exp\left(-\frac{\Delta H_V - Q_D}{RT}\right)$$

La formulation approchée suivante permet plus facilement d'en connaître la valeur :

$$\frac{1}{\alpha_i \gamma_i^s} \left( -\frac{\overline{\Delta H}_{(o)} - \overline{\Delta H}_{(s)}}{RT^2} \right) + \frac{e \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)}{D_o \sqrt{2\pi MRT}} \left( -\frac{\overline{\Delta H}_{(o)}}{RT^2} + \frac{\Delta H_V - Q_D}{RT^2} - \frac{1}{2} \right) \exp\left(-\frac{\Delta H_V - Q_D}{RT}\right)$$

Les ordres de grandeur des  $\overline{\Delta H}_{(o)}$ ,  $\overline{\Delta H}_{(s)}$ ,  $\Delta H_V - Q_D$  (ce dernier souvent  $> 0$ ) entraînent que, dans les deux premiers cas cités au paragraphe précédent, cette dernière expression est fortement négative. Il s'ensuit une diminution très nette de  $E_S$  lors d'une élévation de température.

3/ Solution pratique quant au choix des matériaux d'effusion :

La relation (4) peut fournir un élément d'appréciation supplémentaire pour le choix des matériaux rentrant dans la constitution des cellules d'effusion, parce que le coefficient de diffusion  $D(T)$  n'est pas corrélé de façon simple aux propriétés thermodynamiques que l'expérimentateur cherche à mesurer. Dans le cas présent  $E_S < 10^{-3}$  impose :

$$\frac{P^o(T)}{D(T) \sqrt{T}} > 10^3 \frac{\sqrt{2\pi MR}}{e}$$

où :  $Q_D - \Delta H_V > 2,3 RT \log(D_o \sqrt{T}) + 17,25 RT$

Exemple numérique : choix d'un matériau pour l'étude de la vaporisation de Si dans la gamme de mesure de sa pression par spectrométrie de masse :

T (K)	P (Atm)	P (cgs)	D(T) cm <sup>2</sup> . s <sup>-1</sup>
1300	~ 10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-5</sup>	< 2.10 <sup>-16</sup>
2300	~ 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>3</sup>	< 2.10 <sup>-8</sup>

### ANNEXE III

#### CALCUL de l'EMISSIVITE des SURFACES pour les EVAPORATIONS à partir des ENVELOPPES des CELLULES et des ECRANS de RAYONNEMENT

Les calculs concernant les échanges de molécules entre surfaces sont effectués à partir de la loi d'émission en cosinus : le nombre de molécules émises dans la direction  $\theta$  et dans l'angle solide  $d\omega$  s'écrit :

- pour un orifice en paroi mince :

$$du_{(\theta)} = u \bar{v} ds \cos \theta \frac{d\omega}{4\pi}$$

- pour l'émission à partir d'une surface plane :

$$dN_{(\theta)} = N ds \cos \theta \frac{d\omega}{\pi}$$

L'échange entre deux surfaces élémentaires, en coordonnées cylindriques, est alors :

$$dN(M_o, M_1) = N r_o dr_o d\varphi_o r_1 dr_1 d\varphi_1 \frac{\ell^2}{\pi (M_o M_1)^4}$$

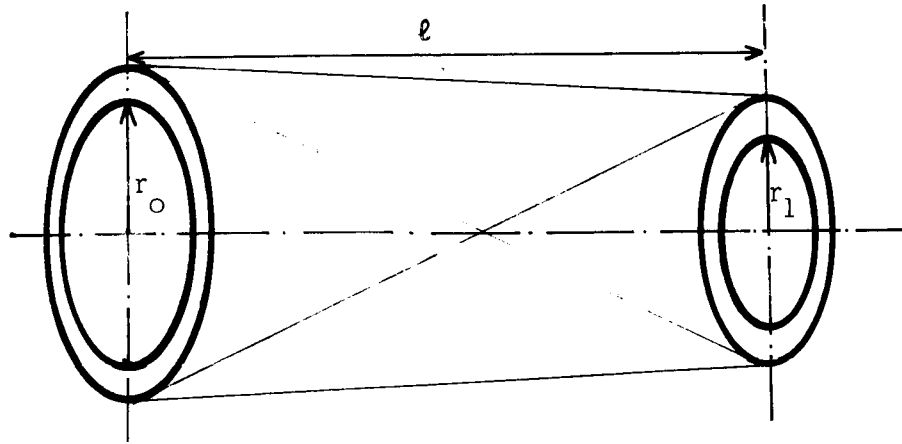
soit :

$$dN(M_o, M_1) = \frac{4N}{\pi} \cdot \frac{r_o r_o d\varphi_o r_1 r_1 d\varphi_1 \ell^2}{[\ell^2 + r_o^2 + r_1^2 - 2 r_o r_1 \cos(\varphi_1 - \varphi_o)]^2}$$

L'estimation de l'émissivité des surfaces environnant l'orifice d'effusion est effectuée à partir d'intégrations conduisant au nombre de molécules échangées entre les surfaces. Pour les cas considérés ici les formules de base suivantes sont utiles :

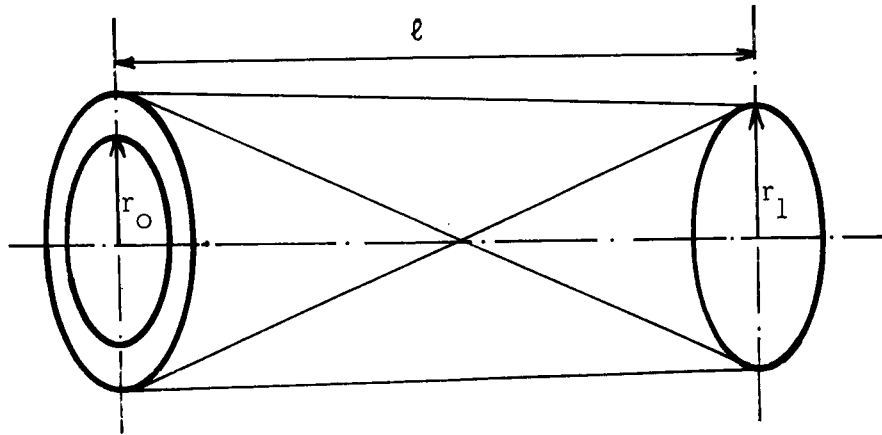
- échange entre deux couronnes axiales :

$$dN(dr_o, dr_1) = N r_o dr_o r_1 dr_1 \pi \ell^2 \frac{\ell^2 + r_o^2 + r_1^2}{[(\ell^2 + r_o^2 + r_1^2)^2 - 4 r_o^2 r_1^2]^{3/2}}$$



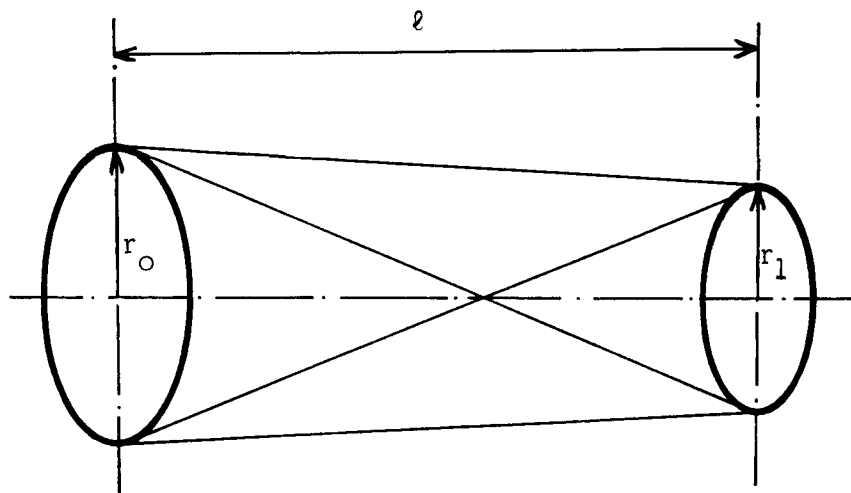
- échange entre une couronne et un disque coaxiaux :

$$dN(dr_o, r_1) = N r_o dr_o \pi \left[ 1 - \frac{\ell^2 + r_o^2 - r_1^2}{[(\ell^2 + r_o^2 + r_1^2)^2 - 4r_o^2 r_1^2]^{1/2}} \right]$$



- échange entre deux disques coaxiaux :

$$N(r_o, r_1) = \frac{N\pi}{2} \left[ \ell^2 + r_o^2 + r_1^2 - \sqrt{(\ell^2 + r_o^2 + r_1^2)^2 - 4r_o^2 r_1^2} \right]$$



1/ Calcul des évaporations de surface sur des cellules à enveloppes tronconiques :

La densité du flux de molécules émises par les parois du cône vers la surface plane entourant l'orifice d'effusion a été calculée à partir des trois échanges de matière suivants :

- ce qu'un élément du cône reçoit de l'orifice d'effusion (Emissivité = 1)(relation 3)
- ce qu'un élément du cône reçoit d'un autre élément, puis sommation sur l'ensemble des éléments du cône (relation 2)
- ce qu'un élément de surface annulaire entourant l'orifice reçoit d'un élément du cône, puis sommation sur tous ces éléments (relation 2).

Le nombre de molécules échangées décroissant très rapidement, les échanges multiples pouvant intervenir deviennent rapidement négligeables.

2/ Calcul des évaporations de surface provoquées par les réévaporations à partir du premier écran :

Pour la vaporisation d'un élément pur sous forme monoatomique :

$$\text{flux d'effusion/cm}^2 = \frac{P^o_{(T_c)} \cdot a_c \cdot e}{\sqrt{2\pi MR T_c}}$$



$$\text{flux d'évaporation d'écran/cm}^2 = \frac{P^O_{(T_e)} \cdot a_e \cdot \alpha}{\sqrt{2\pi MR T_e}}$$

L'émissivité relative de la surface entourant l'orifice d'effusion dépend des flux ci-dessus et du taux d'échange entre l'écran et la cellule  $E^O_S$  :

$$E_S = \frac{P^O_{(T_e)} \cdot a_e \cdot \alpha}{P^O_{(T_c)} \cdot a_c \cdot c} \cdot \sqrt{\frac{T_c}{T_e}} \cdot E^O_S$$

Le calcul est effectué en supposant  $a_e = a_c = 1$  (corps pur),  $\alpha = 1$ ,  $c = 1$  et  $\Delta H_{\text{vap}} \sim 50$  ou  $100$  kcal/mole.

$$E_S = E^O_S \cdot \sqrt{\frac{T_c}{T_e}} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_c} \right)}$$

Deux cas ont été considérés pour  $E^O_S$  (fig. 11 c) :

$E^O_S = 0,8$  correspond à un orifice en paroi mince

$E^O_S = 0,1$  correspond à un orifice en canal. Dans ce cas, il faut aussi considérer  $c < 1$ , ce qui revient à relever légèrement la valeur de  $E_S$  (fig. 11 e).

---

Imprimeur : Ecole Nationale Supérieure  
d'Electrochimie et d'Electrometallurgie  
B.P. 44  
Domaine Universitaire

38401 - SAINT MARTIN D'HERES

Tél. : (76) 87.56.30